

Pekka Jääskeläinen

Nesteliekkiruiskutuksen sovellukset

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Materiaali- ja
pintakäsittelytekniikka
Insinöörityö
2.5.2011

Tekijä(t) Otsikko	Pekka Jääskeläinen Nesteliekkiruiskutuksen sovellukset
Sivumäärä Aika	57 sivua + 2 liitettä 2.5.2011
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Ohjaaja	Yliopettaja Kai Laitinen
<p>Tämän insinöörityön tavoitteena oli kerätä yhteen tietoa liekkiaerosoli- ja nesteliekkiruiskutustekniikoista, esitellä niiden sovelluksia sekä tutkia Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen toimipisteessä sijaitsevan kuuma-aerosolipinnoituslaitteen hiukkastuotantoa.</p> <p>Liekkissä tapahtuviin hiukkassynteesimekanismeihin perustuvia tekniikoita ja prosesseja on useita erilaisia. Yleisesti voidaan sanoa, että liekkiperusteisen hiukkassynteesin avulla voidaan tuottaa yksi- tai monikomponenttisia metallioksidipartikkeleita, metallisia partikkeleita tai molempien edellä mainittujen yhdistelmiä. Liekkiaerosoliprosesseja hyödynnetään laajassa mittakaavassa esimerkiksi monien pigmentteinä tai apuaineina käytettävien oksidijauheiden valmistamiseen.</p> <p>Nesteliekkiruiskutuksen eri sovelluksista käytetään muun muassa nimityksiä Liquid Flame Spraying, Direct Nanoparticle Deposition sekä Hot Layering Operation (nHalo). Näissä prosesseissa lähtöaineina käytetään veteen tai alkoholiin liuotettuja metallisuoloja ja polttoaasua tavallisesti vetyä ja happea. Nesteliekkiruiskutus tuottaa pienikokoisia nanopartikkeleita, joita voidaan hyödyntää esimerkiksi lasin tai keramiikan ominaisuuksien muunteluun sekä funktionaalisten pinnoitteiden valmistamiseen. Funktionaalisia nanopartikkeleita voidaan hyödyntää myös esimerkiksi energiantuotannossa, ilman ja vesien puhdistuksessa, elektroniikan sovelluksissa sekä uusien materiaalien kehittämisessä.</p> <p>Työhön sisältyi kokeellinen osa, jonka tavoitteena oli tutkia titaanidioksidipartikkelien muodostumista sekä nanopartikkelien keräämistä Metropolia Ammattikorkeakoulun tiloissa sijaitsevalla nHalo-kuuma-aerosolipinnoituslaitteella. Tärkeimpänä tutkimusmenetelmänä oli liekistä kerättyjen hiukkasnäytteiden analysointi elektronimikroskoopilla (SEM) eri prosessiparametreja vastaavien TiO₂-hiukkasten koon selvittämiseksi. Hiukkaskoon tarkka määrittäminen ei kuitenkaan ollut mahdollista mikroskoopin riittämättömän tarkkuuden vuoksi. Hiukkasten muodostumisen todettiin muilta osin tapahtuvan todennäköisimmin aikaisemmissa aiheeseen liittyvissä tutkimuksissa havaittujen mukaisesti.</p>	
Avainsanat	nesteliekkiruiskutus, kuuma-aerosolipinnoitus, nanopartikkelit

Author(s) Title	Pekka Jääskeläinen Liquid Flame Spraying and Its Applications
Number of Pages Date	57 pages + 2 appendices 2 May 2011
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Technology and Surface Engineering
Instructor(s)	Kai Laitinen, Principal Lecturer
<p>The purpose of this thesis was to collect general information regarding flame-based particle synthesis and liquid flame spray technology. In addition, tests regarding particle formation were carried out using Metropolia's hot aerosol coater.</p> <p>Several technologies and processes rely on flame-generated particles. Single or multi-component oxide particles, metal particles, or combinations of both can be produced using flame synthesis. Currently flame-based processes are important in the large scale production of different oxide powders, which are used as pigments, additives, abrasives, or in the production of structural materials.</p> <p>The terms LFS, DND and nHalo stand for flame synthesis processes in which liquid precursors are used. Metal salts are dissolved in water or alcohol to form precursor solutions. Hydrogen and oxygen are the most common combustion gases. Liquid flame spraying produces ultrafine or nanosized particles, which can, for example, be used for altering the properties of glasses and ceramics, or for depositing special functional coatings. Other possible fields of use for functional nanoparticles include energy production, air and water purification, electronics and the development of new materials.</p> <p>The objective of the experimental part of this thesis was to study the formation and deposition of titanium dioxide nanoparticles using an nHalo – Hot Aerosol Layering Operation coater. The primary method used was the analysis of the samples collected from the flame using a scanning electron microscope (SEM) in order to define the relationship between different process parameters and corresponding particle size. However, an accurate measurement of the particle size was not possible due to the inaccuracy of the microscope. As far as other observations are concerned, it was noted that the particle formation was likely to follow previously described general principles of particle formation.</p>	
Keywords	flame-based particle synthesis, liquid flame spraying, hot aerosol layering operation, nanoparticles

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Liekkisynteesimenetelmien historiaa	2
3	Liekkiin perustuva hiukkastuotanto	3
4	Nesteliekkiruiskutus	5
5	Pintakäsittelyt nesteliekkiruiskutusmenetelmillä	10
5.1	Lasien ja keraamisten materiaalien seostus, lisäaineistus ja värjäys	11
5.2	Nesteliekkiruiskutusmenetelmällä valmistetut nanorakenteiset pinnoitteet	20
5.2.1	Fotoaktiiviset pinnoitteet ja materiaalit	24
5.2.2	Sähköjohtavat kalvot	32
5.2.3	Antibakteerinen hopea	33
6	Nanopartikkelien valmistaminen nesteliekkiruiskutuksella	34
7	Tulevaisuuden sovellukset nesteliekkiruiskutukselle	37
8	Kokeellinen osa	39
8.1	Laitteisto	40
8.2	Kokeiden suoritus	42
9	Kokeiden tulokset ja niiden arviointi	49
10	Yhteenveto	54
11	Lähteet	55

Liitteet

Liite 1. Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Liite 2. EDS-spektri

1 Johdanto

Liekkisynteesi- tai liekkiaerosolimenetelmillä tarkoitetaan yleisellä tasolla sellaisia tekniikoita, joissa kaasu- tai nestemäisistä prekursoriaineista prosessoidaan liekin avulla kiinteitä hiukkasia. Liekkiin perustuva materiaalisynteesi käsittää laajan joukon erilaisia tekniikoita ja tuotantomenetelmiä, joiden teollinen merkitys on suuri ja joilla on pitkä historia. Monet tuotteet ja hyödykkeet, joita käytämme päivittäin, sisältävät liekkimenetelmin tuotettuja raaka-aineita. Liekkimenetelmillä voidaan yksinkertaisesti ja kohtuullisen suurissa määrin tuottaa hyvin pienikokoisia hiukkasia tai erityisiä funktionaalisia nanopartikkeleita, mikä mahdollistaa esimerkiksi erilaisten erikoismateriaalien tai pinoitteiden valmistamisen liekkiperusteisesti. Tässä insinööriyössä käsitellään lyhyesti yleisellä tasolla erilaisten liekkisynteesimenetelmien historiaa, teoriaa sekä sovelluksia.

Liekkiruiskutus (FS, flame spraying) on perinteinen materiaalien prosessointi- ja pintakäsittelymenetelmä, jossa liekin avulla sulatetaan ja ruiskutetaan kiinteässä muodossa kuten lankana tai jauheena olevaa lisäainetta. Liekkiruiskutus kuuluu termisiin ruiskutusmenetelmiin (thermal spraying), joissa ruiskutettavat lisäaineet voivat olla metalleja, metalliseoksia, keraameja, muoveja tai komposiitteja [8, s.1].

Nesteliekkiruiskutus (LFS, liquid flame spraying) eri variaatioineen eroaa tavanomaisesta liekkiruiskutuksesta lähtöaineiden sekä partikkelituottomekanismin osalta. Nesteliekkiruiskutusmenetelmissä liekkiin ei syötetä valmista lisäainetta, vaan lähtöainetta sisältävää prekursoriliuosta. Prosessin lopputuote muodostuu vasta liekissä, ja lopputuotteen partikkelikoko on tavallisesti huomattavan pieni. Nesteliekkiruiskutuksen eri sovelluksissa lopputuotepartikkelit ovat metallioksideja, metalleja tai niiden yhdistelmiä.

Nesteliekkiruiskutuksen (LFS) ohella myös esimerkiksi DND (Direct Nanoparticle Deposition) sekä nHalo (Hot Aerosol Layering Operation) ovat erityisnimityksiä liekkiaerosolitekniikoille, joissa käytetään nestemäisiä prekursoriaineita sekä turbulenttista vetyhappiliekkiä funktionaalisten nanohiukkasten valmistamiseen. Tämän insinööriyön pääasiallisena painopistealueena ovat edellä mainittujen nesteliekkiruiskutustekniikoiden perusteet sekä sen erilaiset sovellukset.

Nanotekniikalla viitataan yleisen määritelmän mukaan sellaisiin teknologioihin, joissa hyödynnetään tarkoituksellisesti hyvin pienikokoisten, mittakaavaltaan 1-100 nm kokoisten rakenneosasten erityisominaisuuksia. Nanomittakaavan rakenneyksiköistä (hiukkaset, partikkelit, rakeet, kerrosrakenteet) koostuvilla materiaaleilla sekä ohuilla kalvoilla on monia bulkkimateriaaleista poikkeavia ominaisuuksia. Nanomateriaalien erityisominaisuuksia voivat olla esimerkiksi korkea lujuus ja kulumiskestävyys, katalyyttiset ominaisuudet sekä erityiset sähköiset, optiset tai magneettiset ominaisuudet [6, s.32]. Nanomateriaalien erityisominaisuudet perustuvat usein niiden suureen pinta-alaan suhteessa massaan, pinta-atomien suureen osuuteen tai kvantittuneisiin energia-tiloihin. [2, s.9].

Nanomateriaalien valmistus voi perustua joko bulkkiaineen pilkkomiseen pienikokoisiksi osiksi tai hyvin pienten rakenneosasten yhdistämiseen nanokokoisiksi yksiköiksi. Eri menetelmät nanomateriaalien valmistamiseksi jakautuvat mekaanisiin menetelmiin, nestefaasimenetelmiin sekä kaasufaasimenetelmiin. Liekkiin perustuvat nanohiukkassynteesimenetelmät lukeutuvat kaasufaasimenetelmiin. Liekkiperusteinen hiukkassynteesi jakaantuu kahteen pääasialliseen hiukkasten muodostumismekanismiin, pyrolyysiin sekä kaasu-hiukkasmuuntumaan. Nanohiukkasten muodostuminen perustuu kaasu-hiukkasmuuntumaan. Pyrolyysin välityksellä muodostuneet hiukkaset ovat tyypillisesti kaasufaasista kondensoituneita hiukkasia suurikokoisempia [1].

2 Liekkisynteesimenetelmien historiaa

Liekkisynteesitekniikoiden käytöllä on pitkä historia, sillä liekeissä muodostuvia hiukkasia on osattu kerätä ja hyödyntää jo esihistoriallisista ajoista lähtien. Ensimmäinen ja pitkään myös ainoa liekkimenetelmin valmistettu materiaali oli hienojakoinen noki eli mustahiili, jota osattiin kerätä ja käyttää pigmenttinä väriaineiden valmistuksessa jo kivikaudella. Ensimmäisiä mustahiiltä laajemmassa mittakaavassa hyödyntäneitä olivat antiikin kiinalaiset, jotka valmistivat mustahiiltä polttamalla kasviöljyä happiköyhällä liekillä. Liekissä muodostuneet nokihiukkaset keraantuvivat liekkiä ympäröivän astian tai huoneen sisäpinnoille, joilta ne voitiin kerätä talteen harjaamalla. Nokea käytettiin kirjoitusmusteiden valmistukseen [4, s.24].

Mustahiilen teollinen merkitys kasvoi merkittävästi, kun sen huomattiin parantavan huomattavasti vulkanoitavan kumin kestävyysominaisuuksia. Mustahiili onkin edelleen ensisijaisen tärkeä raaka-aine kumituotteiden kuten ajoneuvojen renkaiden valmistuksessa.

Toisen maailmansodan aikaisessa Saksassa koettiin polttoainepulaa. Koska mustahiilen teollinen valmistusprosessi pohjautuu hiilivetypolttoaineiden polttamiseen, oli saksalaisten kehitettävä vaihtoehtoisia materiaaleja mustahiilen korvaamiseksi tai sen käyttötarpeen vähentämiseksi. Kehitystyön perusteella kemianteollisuuden yhtiö Degussa kehitti liekkisynteesiin perustuvan pyrogeenisen piidioksidin valmistusmenetelmän, jossa piitetrakloridista syntetisoidaan hyvin hienojakoista piidioksidijauhetta vety-happiliekin avulla. Tuotteelle annettiin lopulta kauppanimi Aerosil, joka on käytössä edelleen [5, s.200].

Liekkimenetelmällä valmistetun piidioksidin keksimisen jälkeen on kehitetty liekkisynteisiin perustuvia valmistusprosesseja lukuisille eri oksidimateriaaleille. Tärkeitä liekkimenetelmin valmistettavia teollisuuden bulkkiraaka-aineita ovat esimerkiksi titaanidioksidi sekä alumiinioksidi. Titaanidioksidia on perinteisesti valmistettu märkämenetelmin niin sanotussa sulfaattiprosessissa, mutta liekkisynteisiin perustuva kloridiprosessi on tullut suosituksi valmistusmenetelmäksi yksinkertaisuuden, suuren kapasiteetin sekä lopputuotteen hyvien ominaisuuksien ansiosta. Kaiken kaikkiaan erilaisten liekkimenetelmin valmistettavien materiaalien vuotuinen maailmanlaajuinen kokonaistuotanto ylittää useisiin miljooniin tonneihin [5, s.197].

3 Liekkiin perustuva hiukkastuotanto

Vaikka liekkimenetelmiä on hyödynnetty ja hyödynnetään laajasti erilaisten materiaalien valmistukseen, ei liekkiperusteisen materiaalisynteesin mekanismeja tunneta perusteellisesti. Pääasiallisia syitä tähän ovat liekissä tapahtuvan hiukkasten muodostumisen suuri nopeus, liekin korkea lämpötila sekä muodostuvien hiukkasten pieni koko. Näiden syiden takia partikkelien muodostumisen tutkiminen sekä muodostumista kuvaavien mallien kehittäminen on haastavaa. Myös polttimen rakenteella, prosessiparametreilla ja lähtöaineilla on suuri vaikutus liekkiaerosoliprosessissa muodostuvien hiukkasten ja partikkelien rakenteeseen ja kokojakaumaan, joten yhdestä prosessista saadut tiedot

eivät yleensä ole suoraan sovellettavissa muihin liekkiprosesseihin. Liekkisynteesimenetelmien ymmärtäminen ja hallinta on tärkeää, sillä liekkimenetelmien avulla on mahdollista valmistaa monia erilaisia erittäin hienorakenteisia ja moniin käytännön sovelluksiin soveltuvia materiaaleja yksinkertaisesti sekä verrattain edullisesti [5, s.216].

Liekkisynteesissä pienikokoiset kiinteät nanohiukkaset muodostuvat kaasuhiukkasmuuntumaksi kutsutun mekanismin kautta (gas-to-particle conversion). Prosessissa käytettävä lähtöaine syötetään polttimeen, jonka liekissä on korkea lämpötila. Liekin alkuosassa lähtöaine höyrystyy tai hajoaa termisesti. Kaasuseoksessa tapahtuu reaktioita, joiden seurauksena muodostuu reaktiotuotetta. Molekyylien törmäysten seurauksena reaktiotuote muodostaa ytimiä. Ytimet kasvavat koaguloitumalla suuremmiksi hiukkasiksi kaasuseoksen jäähtyessä ja ylikyllästyessä, ja yksittäiset hiukkaset muodostavat ryppäitä agglomeroitumalla ja sintrautumalla. Sintrautumisessa hiukkaset sulautuvat osittain yhteen, ja näin muodostuneita partikkeleita kutsutaan aggregaateiksi. Agglomeraatiossa yksittäiset hiukkaset tai aggregaatit liittyvät toisiinsa heikkojen kiinnipitävien voimien tai mekaanisen takertumisen välityksellä [1; 2; 17].

Liekissä tapahtuva hiukkastuotanto ei ole yksinkertaisen lineaarinen tapahtuma. Liekissä on samanaikaisesti käynnissä erilaisia hiukkasten ja partikkelien muodostumiseen vaikuttavia prosesseja kuten höyrystyminen, terminen hajoaminen, hydrolyysi, kondensaatio, koagulaatio, sintrautuminen sekä aggregaatio. Olosuhteet liekin eri osissa voivat vaihdella liekin turbulenttisuuden seurauksena suuresti [10, s.12].

Liekkisynteesiprosessissa muodostuvien partikkelien rakenteen ja ominaisuuksien hallinta on usein tärkeässä asemassa, sillä monet lopputuotteilta edellytettävät ominaisuudet riippuvat suuresti esimerkiksi partikkelien koosta, kokojakaumasta, morfologiasta, kemiallisesta koostumuksesta sekä faasirakenteesta. Esimerkiksi valkoisen titaanidioksidipigmentin valmistuksessa pigmentiltä edellytetään mahdollisimman hyvää peittovoimaa suhteessa pigmentin massaan, jolloin halutaan muodostaa tietyn kokoisia sekä faasirakenteeltaan oikeanlaisia partikkeleita.

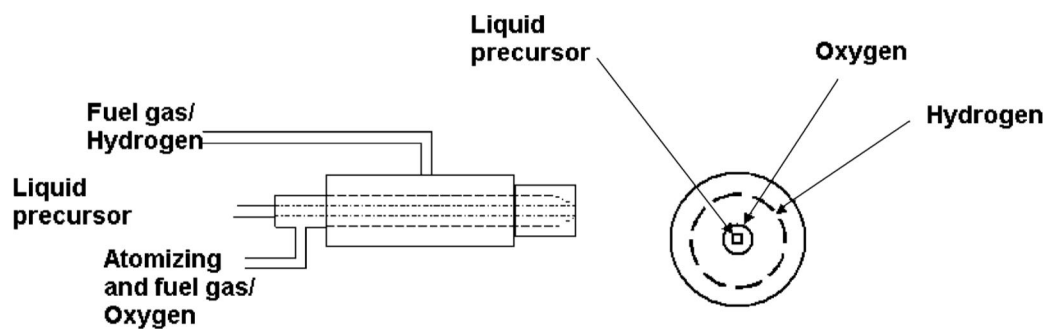
Joissain sovelluksissa kuten esimerkiksi rakennekeraamipartikkelien valmistuksessa partikkelikoko ei ole välttämättä kriittinen parametri, mutta kokojakaumasta halutaan mahdollisimman tasalaatuinen lopputuotteen materiaalinkäsittelyn helpottamiseksi.

Tällöin pyritään tavallisesti myös välttämään suurten aggregaattien muodostumista, sillä ne aiheuttavat sintraamalla valmistettavissa kappaleissa lujuutta alentavaa huokoisuutta [5, s.199].

Vaikka erilaisia liekkiprosesseja on kehitetty ja käytetty teollisuudessa ilman perusteellista teoriatason tietämystä liekeistä tai aerosoleista, ovat ne silti saavuttaneet tärkeän aseman vanhempiin vaihtoehtoihin valmistusprosesseihin verrattuna (esimerkkinä titaanidioksidipigmentin valmistusprosessi perinteisillä märkämenetelmillä). Monet maailman johtavista kemianteollisuuden yrityksistä käyttävätkin liekkimenetelmiä erilaisten metallioksidijauheiden valmistamiseen.

4 Nesteliekkiruiskutus

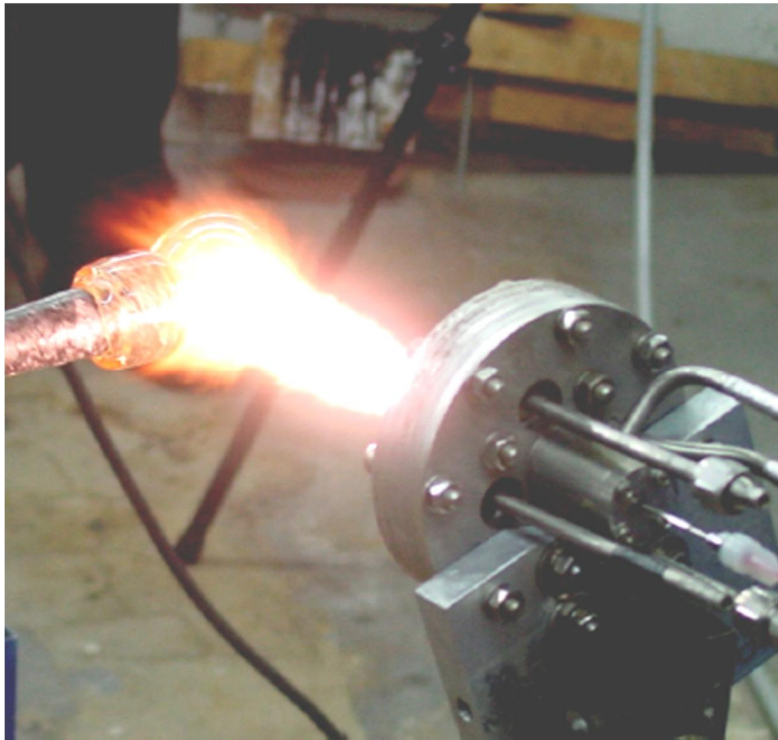
Termillä nesteliekkiruiskutus (LFS, Liquid Flame Spraying) tarkoitetaan alun perin Tampereen teknillisessä yliopistossa 1990-luvulla lasin värjäämiseen kehitettyä liekkiaerosolimenetelmää. LFS-menetelmässä prekursoreina käytetään metallisuolaliuoksia, ja polttimena vedyn ja hapen seosta polttavaa diffuusiopoltinta (kuvat 1 ja 2). Muita nimityksiä erilaisille myöhemmin kehitetyille nesteliekkiruiskutustekniikoille ovat esimerkiksi DND (Direct Nanoparticle Deposition, Liekki Oy, kuva 3) sekä nHalo (Hot Aerosol Layering Operation, Beneq Oy). [1].



Kuva 1. Yksinkertaisen LFS-polttimen kaaviokuva (3).

Nesteliekkiruiskutusprosessissa metalliyhdistettä sisältävää prekursoriliuosta syötetään vety-happiliekkiin. Prekursori atomisoidaan eli pirstotetaan polttimessa pienikokoisiksi pisaroiksi. Tavallisesti pirstotus tapahtuu jonkin polttokaasun tai kaasuseoksen avulla. Prekursorin sekä polttokaasujen syöttö polttimelle voidaan järjestää eri tavoin. Eri nes-

teliekkiruiskutusprosesseissa käytettävät poltintyypit voidaan jaotella rakenteen perusteella diffuusiopolttimiin sekä esisekoituspolttimiin [17, s.27]. Diffuusiopolttimissa prekursoriliuos sekä kaikki polttokaasut johdetaan omia erillisiä kanaviaan pitkin polttimen päähän asti. Prekursoriliuksen pirstotus sekä polttokaasujen sekoittuminen tapahtuvat diffuusiopolttimissa vasta polttimen ulkopuolella. Esisekoituspolttimissa polttokaasut sekoittuvat ennen polttimen päätä, ja myös prekursorin pirstotus voi tapahtua polttimen sisällä. Myös diffuusio- ja esisekoituspolttimien erilaiset yhdistelmät ovat mahdollisia.



Kuva 2. DND-poltin lasiesineen värjäyskäsittelyssä (11).

Prekursoriliuksen pirstotus perustuu tavallisesti nopeassa liikkeessä olevaan kaasuvirtaukseen, joka osuessaan prekursorin nestepatsaaseen hajottaa nesteen pienikokoisiksi pisaroiksi. Pirstotukseen vaikuttavia parametreja ovat pirstotuskaasun tiheys ja virtausnopeus sekä nesteen viskositeetti ja pintajännitys. Pirstotuskaasun massavirtauksen kasvattaminen virtausnopeutta kasvattamalla tai tiheämpää kaasua käyttämällä pienentää muodostuvien nestepisaroiden kokoa.

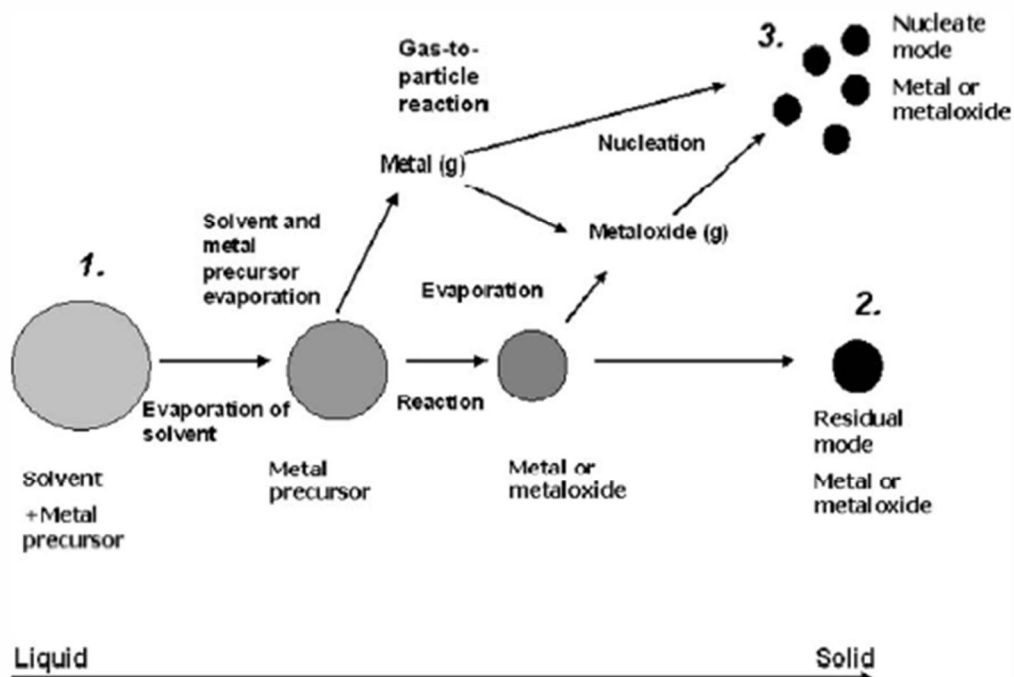
Prekursorin pintajännitys on kääntäen verrannollinen pirstotuksessa muodostuvien pisaroiden kokoon, eli pintajännityksen kasvaessa pisarakoko pienenee. Prekursorin

viskositeetti on puolestaan suoraan verrannollinen pisarakokoon, eli mitä alhaisempi viskositeetti, sitä pienempiä pisaroita muodostuu. Merkittävin pirskotukseen vaikuttava parametri on tavallisesti pirskotuskaasun virtausnopeus. Prekursorin syöttönopeuden vaikutus pirskotuksessa muodostuvien nestepisaroiden kokoon on vähäinen [2, s.76].

Pirskotetut nestepisarat ajautuvat liekkiin, jossa pisaroiden sisältämä liuotin haihtuu ja höyrystyy. Haihtuminen tapahtuu sitä nopeammin, mitä alhaisempi kiehumispiste liuottimella on. Tavallisia liuottimia kuten alkoholeja ja vettä käytettäessä liuotin haihtuu lähes välittömästi, kun pisarat muodostuvat nestepatsaasta. Liuottimet kuten alkoholit palavat liekissä nostaen sen lämpötilaa ja tuoden liekkiin lisäenergiaa. Veden vaikutus on päinvastainen, liekin lämpöä sitoutuu veden höyrystymiseen ja liekin energiamäärä on alhaisempi kuin palavia liuottimia käytettäessä. Liuottimen haihduttua nestepisaroista jää jäljelle niin sanottuja kuivahiukkasia, jotka koostuvat ainoastaan lähtöaineesta.

Virtaus kaasuliekissä on tavallisesti voimakkaan turbulenttinen, ja liekin lämpötilajakauma on epätasainen. Liekin lämpötila-alueet voidaan jakaa kuumaan alueeseen, keskialueeseen sekä kylmään alueeseen [10, s.12]. Lämpötila on tavallisesti korkein liekin keskiosassa lähellä polttimen päätä, liekin reunoilla lämpötila on alhaisempi. Lämpötila myös laskee, kun etäisyys polttimen päähän kasvaa. Liekin kuumalla alueella lämpötila on riittävän korkea kuivahiukkasten höyrystymiseksi. Höyrystyneestä lähtöaineesta tiivistyy nanokokoisia metallioksidi- tai metallihiukkasia. Kylmällä alueella sekä keskialueella lämpötila ei ole riittävän korkea höyrystämään kaasuvirtauksessa olevia kuivahiukkasia. Tällöin kuivahiukkaset oksidoituvat suoraan liekissä olevan hapen vaikutuksesta tai hydrolyysin kautta, muodostaen niin sanottuja residuaalihiukkasia.

Liekin turbulenttisuudesta johtuen hiukkaset voivat kulkeutua eri lämpötila-alueiden välillä. Näin ollen on myös mahdollista, että jo muodostuneet residuaalihiukkaset kulkeutuvat liekin kuumalle alueelle, jossa ne höyrystyvät. Liekin eri osissa on samanaikaisesti käynnissä kaikkia hiukkaskehityksen vaiheita, eikä niitä voi tavallisesti eritellä selkeästi liekin tiettyihin osiin (kuva 3) [2, s.24].



Kuva 3. Hiukkastuotanto ja sen eri moodit nesteliekkiruiskutusprosessissa [3, s.2].

Tavallisesti liekissä muodostuneet metallihiukkaset oksidoituvat liekissä olevan vapaan hapen vaikutuksesta, jolloin ne muodostavat metallioksidihiukkasia. Oksidoitumistai-pumukseen vaikuttavat osaltaan liekin happipitoisuus sekä prekursorissa käytetty liuo-tin. Palavilla alkoholiliuottimilla on pelkistävä vaikutus, sillä ne sitovat palaessaan liekin kaasuseoksessa olevaa happea. Vesi ei vaikuta liekin hapettavuuteen tai pelkistävy-yteen merkittävästi. Jalot metallit kuten hopea ja palladium eivät oksidoidu yhtä voi-makkaasti kuin epäjalommat metallit, ja ne säilyvät liekissä tavallisesti metallisessa muodossa tai oksidoituvat vain pinnaltansa [20].

Myös pelkistävä liekki on todettu tutkimuksissa mahdolliseksi. Liekin olosuhteet muute-taan pelkistäväksi liekkiä ympäröivän inertin kaasuvaipan avulla. Menetelmä voi mah-dollistaa erilaisten epäjalojen metallihiukkasten valmistamisen liekkiperusteisesti [17, s.27].

Prekursorin syöttönopeudella (massavirta) on suora vaikutus prosessissa muodostuvien lopputuotepartikkulien kokoon, mikäli prosessin muut parametrit eivät muutu. Prekur-sorin massavirtaa voidaan kasvattaa suuremmalla syöttönopeudella tai suuremmalla

lähtöaineen konsentraatiolla. Massavirran kasvattaminen suurentaa muodostuvien partikkelien keskimääräistä kokoa, ja vastaavasti alhaisemmalla massavirralla saadaan muodostumaan pienempiä partikkeleita [3, s.4].

Nesteliekkiruiskutuksessa lähtöaineina voidaan käyttää metallisuoloja, kuten nitraatteja, klorideja tai sulfaatteja, sekä orgaanisia metalliyhdisteitä, kuten alkoksiedeja. Lähtöainesuola tai yhdiste liuotetaan orgaaniseen liuottimeen tai veteen. Lähtöaineen ja liuottimen seosta kutsutaan prekursoriksi. Liuottimen valintaan vaikuttavat lähtöaineen ominaisuudet (liukoisuus eri liuottimiin, reaktiivisuus jne.) sekä prosessin vaatimukset kuten materiaalin syöttö, polttimen ominaisuudet ja prosessin vaatima energiamäärä.

Lähtöaineen ja liuottimen sekoitussuhteeseen vaikuttavat muun muassa lähtöaineen liukoisuus liuottimeen, laitteiston ja polttimen rakenne sekä prosessiparametrit. Aineiden haihtumisherkkyyttä kuvataan höyrynpaineella: Mitä suurempi höyrynpaine, sitä helpommin haihtuvaa aine on. Nanohiukkassynteesin kannalta on usein edullista että lähtöaineina käytettävien aineiden höyrynpaine on suuri, sillä mitä herkemmin ja nopeammin aineet liekissä höyrystyvät, sitä parempi on periaatteessa prosessin nanohiukkastuotanto.

Useimmat metallisuolat liukenevat hyvin veteen, mikä mahdollistaa veden käyttämisen liuottimena nesteliekkiruiskutusprosessissa. Liuottimena käytetään puhdasta ionivaihdettua vettä. Vettä ei voida käyttää orgaanisten alkoksidiin liuottimena, koska alkoksidit reagoivat veden kanssa hydrolyysireaktiossa muodostaen geelimäisiä yhdisteitä. Vesi sitoo itseensä liekin lämpöenergiaa höyrystyessään, jolloin vedellä on prosessia viilentävä vaikutus. Tämä voi rajoittaa veden käyttöä sellaisissa prosesseissa, joissa vaaditaan suurta energiamäärää.

Alkoholit kuten metanoli, etanoli tai isopropanoli ovat yleisiä liuottimia. Useimmat lähtöaineina käytettävät metallisuolat liukenevat niihin hyvin, minkä lisäksi alkoholit soveltuvat käytettäväksi myös orgaanisten lähtöaineiden kanssa. Alkoholit ovat palavia nestettä, joten ne tuovat liekkiruiskutusprosessiin lisäenergiaa ominaisenergiatiheydensä ja liuoksen syöttömäärän mukaisesti.

Nesteliekkiruiskutusprosesseissa käytetään tavallisesti polttokaasuina vetyä ja happea. Vety-happiliekin suurin lämpötila on korkea, noin 3000 K. Korkea lämpötila on etu pientä hiukkaskokoa tavoiteltaessa, koska nanohiukkasten muodostuminen edellyttää lähtöaineen höyrystymistä liekissä. Polttokaasujen seossuhde vaikuttaa liekin hapettavuuteen tai pelkistävyyteen. Neutraali liekki saadaan käyttämällä stoikiometristä polttokaasujen sekoitussuhdetta.

5 Pintakäsittelyt nesteliekkiruiskutusmenetelmillä

Nesteliekkiruiskutusmenetelmällä tehtävät pintakäsittely- ja pinnoitusprosessit asettavat tiettyjä vaatimuksia käytettäville laitteistoille. Pistemäisen liekin muodostamien pinnoitepartikkelien optimaalinen keräysalue on yleensä rajoitettu niin korkeussuunnassa kuin vaakatasossakin, mikä voi vaikeuttaa esimerkiksi suurten tasomaisten pintojen käsittelyä. Yleinen tapa pinnoitteiden tekemiseksi on liikuttaa pinnoitettavaa kappaletta erilaisin kuljettimin polttimen ollessa stationäärinen. Jos käsiteltävää kappaletta voidaan liikuttaa vain yhden akselin suuntaisesti, saadaan stationäärisellä pistemäisellä polttimella pinnoitettua vain viivamainen kaistale. Tämän kaltainen järjestely soveltuu tutkimuskäyttöön tai nauhamaisten kohteiden käsittelyyn. Tasomaisten pinnoitteiden tekemiseksi on poltinta voitava liikuttaa pinnoitettavaan kappaleeseen nähden vähintään kahden akselin suuntaisesti, tai on käytettävä suuremman alueen kattavia viiva- tai tasomaisia polttimia. Pistemäisiä polttimia käytettäessä liekin sekä hiukkassynteesin hallinta on yksinkertaista, mutta tasomaisten pinnoitteiden valmistaminen on hidasta ja vaatii monimutkaisia kappaleen liikutuslaitteistoja. Yhdistämällä useita yksittäisiä poltinkomponentteja voidaan rakentaa suurempia viiva- tai tasomaisia polttimia. Laajemman pinta-alan kattavilla polttimilla voidaan pinnoittaa suurempia tasomaisia kappaleita nopeammin, mutta liekin hallinta voi olla haastavaa. Useista kaasunsyöttö- ja pirsko- tussyksiköistä koostuvissa suuremmissa polttimissa ongelmaksi voi muodostua olosuhteiden vaihtelevuus liekin eri osissa, mikä vaikeuttaa tasalaatuisten pinnoitteiden tekemistä.

5.1 Lasien ja keraamisten materiaalien seostus, lisäaineistus ja värjäys

Lasit ovat yleisen määritelmän mukaan rakenteeltaan amorfisia materiaaleja, joilla ei ole selkeää sulamislämpötilaa vaan joiden viskositeetti muuttuu lämpötilan funktiona. Laseille on myös tyypillistä, että niillä on tietty lämpötila-alue, jolla materiaalissa tapahtuu niin sanottu lasimuutos. Useat eri materiaalit voivat tämän yleisen määritelmän mukaisesti muodostaa laseiksi luokiteltavia materiaaleja [24, s.3]. Metallit muodostavat lasimaisia amorfisia rakenteita vain äärimmäisen suurilla jäähdytysnopeuksilla, monet keraamit ja polymeerit sen sijaan muodostavat helposti laseja. Yleiskielessä sanalla ”lasi” viitataan yleensä niin sanottuun natronkalkkilasiin (soda-lime glass), jonka eri seoksista valmistetaan suurin osa muun muassa ikkunalaseista sekä lasisista käyttöesineistä. Natronkalkkilasit lukeutuvat silikaattilaseihin, joiden pääasiallisena lasinmuodostajana on piidioksidi SiO_2 .

Lasit voivat koostua yhdestä lasinmuodostaja-aineesta, tai ne voivat olla useiden aineiden seoksia. Lasin amorfisen verkostorakenteen muodostavaa ainetta kutsutaan lasinmuodostajaksi tai verkoston muodostajaksi (glass former, network former; taulukko 1). Lasinmuodostajan voidaan usein katsoa olevat se aine, jonka osuus seoksessa on suurin; tosin aina ei ole näin. Jotkin aineet eivät voi yksinään muodostaa lasirakennetta, mutta voivat muodostaa sen yhdessä toisen aineen kanssa. Tällaisia aineita kutsutaan toissijaisiksi lasinmuodostajiksi (secondary glassformer).

Niitä lasiseosten ainesosia, jotka eivät voi toimia lasin muodostajina, kutsutaan verkoston muuntelijoiksi (network modifier). Nämä lisäaineet muuntelevat lasimatriisin ominaisuuksia liittymällä pääasiallisen lasinmuodostajan verkostorakenteeseen. Joitain seosaineita ei voi luokitella lasinmuodostajiksi eikä verkoston muuntelijoiksi, vaan ne sijoittuvat näiden välille. Tällaisista aineista käytetään englanninkielistä nimitystä *intermediate* [24, s.19].

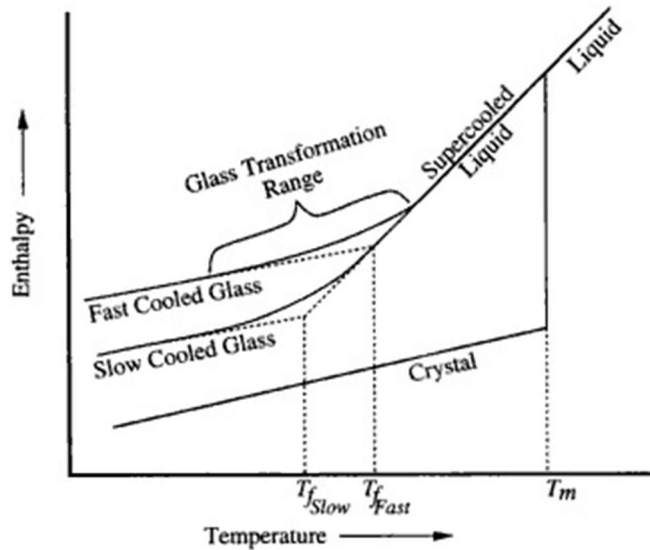
Laseoksen koostumusta säätelemällä voidaan vaikuttaa niin lasimateriaalien mekaanisiin, kemiallisiin kuin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Piidioksidin lisäksi muita itsenäisenä lasinmuodostajana toimimaan kykeneviä oksidiyhdisteitä ovat boorioksidi B_2O_3 , germaniumoksidi GeO_2 sekä fosforipentoksidi P_2O_5 . Myös alumiinioksidi Al_2O_3 , vismuttioksidi Bi_2O_3 , volframioksidi WO_3 , molybdeenoksidi MoO_3 sekä telluurioksidi TeO_2 voivat toimia ei-itsenäisinä lasinmuodostajina yhdessä jonkin toisen lasinmuodostajan kanssa.

Muita kuin oksidiyhdisteisiin perustuvia lasinmuodostajia ovat fluoridiyhdisteet kuten zirkoniumfluoridi ZrF_4 sekä berylliumfluoridi BeF_2 [24, s.29].

Taulukko 1. Lasimateriaaleja [25, s.441].

Lasin muodostajia	Väliyhdisteitä	Verkoston muuntelijoita
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
B_2O_3	TiO_2	K_2O
GeO_2	ZrO_2	CaO
P_2O_5		MgO
		BaO
		PbO
		ZnO

Lasimuutoslämpötilan alapuolella lasimateriaalit eivät muokkaannu plastisesti, ja ne ovat lujia, kovia ja hauraita. Kun lasimateriaalin lämpötilaa nostetaan lasimuutoslämpötila-alueelle tai sen yli, alkaa materiaali pehmetä ja muuttua mekaanisilta ominaisuuksiltaan viskoosiksi. Lasimuutoslämpötila-alueen yläpuolella lasimateriaalit käyttäytyvät jähmeiden nesteiden tavoin, lasin viskositeetin laskiessa lämpötilan kohotessa (kuva 4). Lasien ominaisuuksista puhuttaessa käytetään termejä pehmenemis- ja sulamislämpötila, vaikka kyseisten lämpötilojen tarkka määrittäminen ei ole mahdollista lasin viskoelastisista ominaisuuksista johtuen. Tavallisesti lasin pehmenislämpötilana voidaan pitää sitä lämpötilaa, jossa lasi alkaa painua kasaan (virua) oman painonsa vaikutuksesta, ja sulamislämpötilana sitä lämpötilaa, jossa lasin viskositeetti on laskenut alueelle, jossa lasi on valettavissa.



Kuva 4. Lasimuutos ja lasin entalpian muutokset lämpötilan muuttuessa [24, s.4].

Myös piidioksidi voi yksin toimia lasinmuodostajana. Piidioksidilaseista käytetään nimitystä kvartsilasi (fused quartz). Kvartsilasin eli 100 % piidioksidista muodostuvan lasin sulamislämpötila (n. 2000 °C) on huomattavasti korkeampi kuin natronkalkkilasilla (n. 1000 °C), mikä tekee kvartsilasista selkeästi natronkalkkilasia vaikeampaa ja kalliimpaa valmistaa. Kvartsilasilla on tiettyjä erityisominaisuuksia, kuten erittäin pieni lämpölaajenemiskerroin, suuri lujuus, suuri lämpötilankesto sekä alhainen UV-säteilyn absorptio, joiden vuoksi sitä käytetään monissa erityissovelluksissa [24].

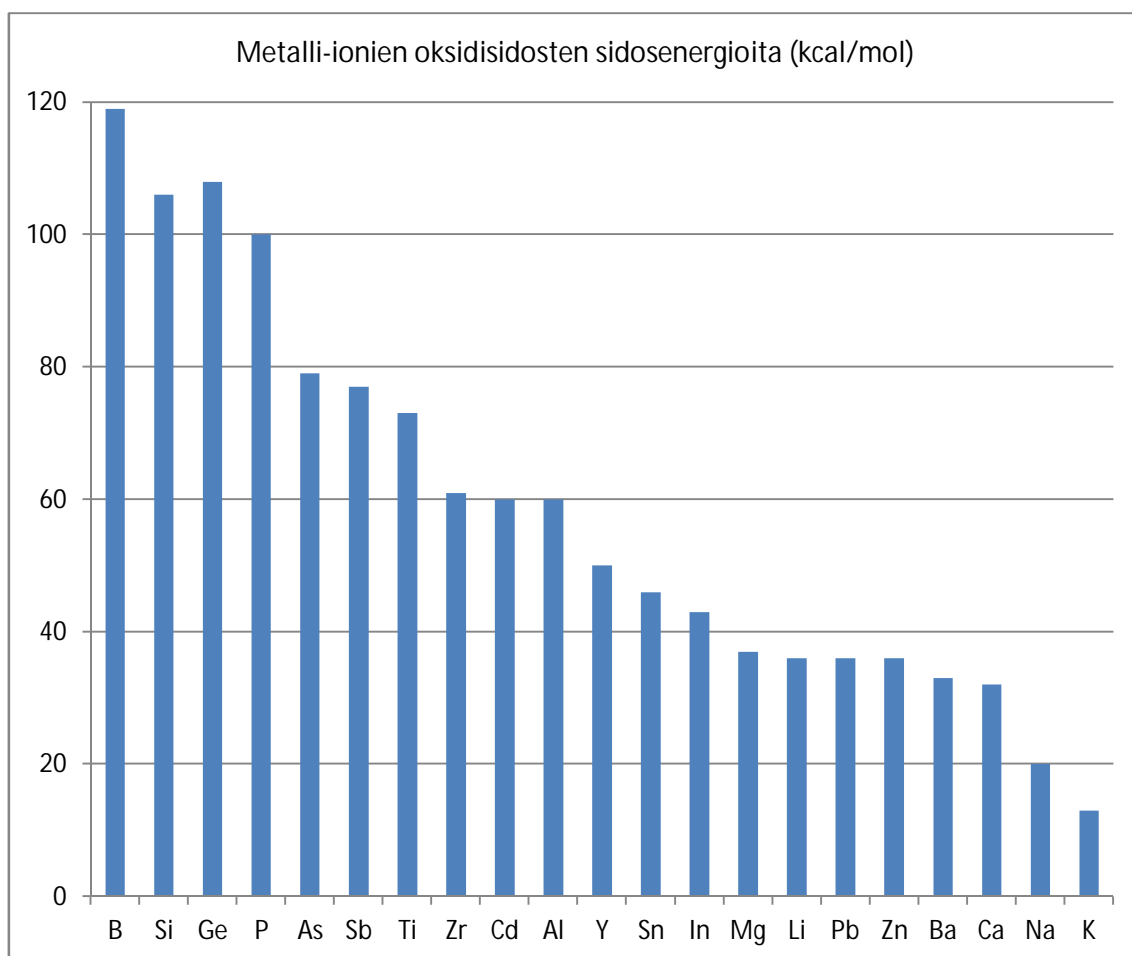
Tavallisimmin käytetyissä lasityypeissä eli silikaatti-natronkalkkilaseissa lasiin lisätään piidioksidin lisäksi natriumoksidia Na_2O (saadaan natriumkarbonaatista Na_2CO_3 , "soda") sekä kalsiumoksidia CaO (saadaan kalsiumkarbonaatista CaCO_3 , "lime"). Lisäaineet alentavat silikaattilasin pehmenemis- ja lasimuutoslämpötilaa, helpottavat lasin käsitteilyä ja valmistusta sekä alentavat lasin hintaa. Lasin valmistukseen käytetyt karbonaattiyhdisteet vapauttavat lasin sulatuksen yhteydessä hiilidioksidia, joka poistuu sulasta lasimassasta kaasukuplina. Tavallisesti natronkalkkilasien koostumus on noin 73-74 % SiO_2 , 13-14 % Na_2O , 9-10 % CaO , sekä 2-5 % Al_2O_3 . Eri lasityyppejä on listattu taulukkoon 2. Tasolasit valmistetaan kellutus- eli float-prosessilla. Float-prosessissa juoksevaa lasimassaa vedetään sulatusuunista sulan tinapatjan päälle, jossa lasi tasoittuu. Tasoittunutta lasimassaa jäähdytetään tinapatjan jälkeen pitkässä jäähdytyslinjassa jatkuvatoimisena prosessina. Valmistusprosessin yhteydessä tasolasin toiselle pinnalle

diffundoituu tinaa. Mikäli tasolasille tehdään pinnoitus- tai pintamodifiontikäsittelyjä, tehdään ne tavallisesti lasin tinapitoisen puolen vastakkaiselle puolelle.

Jaksollisen järjestelmän ensimmäiseen ryhmään kuuluvien alkalimetallien oksidit Li_2O , Na_2O sekä K_2O toimivat silikaattilasien pehmenemis- ja sulamislämpötilaa sekä viskositeettia alentavina aineina (flux). Alkalioksidit lisäävät lasin verkostorakenteen ionisidoksellisuutta, minkä seurauksena lasin viskositeetti laskee, sähkönjohtavuus lisääntyy ja veden kestävyys alenee [26, s.162]. Kaksikomponenttiset, ainoastaan piidioksidista ja alkalimetallien oksideista koostuvat lasit ovatkin vesiliukoisia. Alkalilaseista käytetään tästä syystä myös nimitystä vesilasit. Vesilaseja käytetään muun muassa kemianteollisuudessa raaka-aineina.

Silikaattilasien mekaanisia ominaisuuksia parannetaan, ja niiden veden sekä kemikaalien kestävyttä lisätään seostamalla lasihin stabilaattoreina toimivia maa-alkalimetallioksideja sekä alumiinioksidia (Al_2O_3). Maa-alkalimetallioksideista tavallisin lasin seosaine on natronkalkkilaseihin lisättävä kalsiumoksidi CaO , muita vastaavalla tavalla vaikuttavia seosaineita ovat magnesiumoksidi MgO , bariumoksidi BaO sekä stontiumoksidi SrO . Stabilaattorit toimivat kiteytymisen estäjinä sekä parantavat lasin kemiallista kestävyttä [26 s.164].

Lasin mekaaniset ominaisuudet määräytyvät lasimassan ainesosien muodostamien sidosten vahvuuden, verkoston rakenteen ja lasin käsittelytilan perusteella. Vahvoja sidoksia muodostavat yhdisteet lisäävät tyypillisesti lasin lujuutta, korottavat lasin viskositeettia (lisäten siten myös lasin jäykkyyttä), korottavat lasin pehmenemis- ja sulamislämpötilaa ja lisäävät lasin kemiallista kestävyttä [28]. Kuvassa 5 on esitetty lasien valmistukseen käytettävien oksidiyhdisteiden yksittäisten sidosten sidosenergioita. Sidosenergia on energia, joka tarvitaan sidoksen purkamiseen. Kuvaajasta huomataan muun muassa lasin muodostavien oksidien (Si, B, Ge, P) sidosten vahvuus sekä alkalimetalliyhdisteiden sidosten heikkous [26 s.163].



Kuva 5. Metallioksidien sidosenergioita [26 s.136].

Koska lasit eivät muokkaannu plastisesti lasimuutostilan alapuolella, voivat ne olla herkkiä rikkoontumaan nopeiden lämpötilavaihteluiden seurauksena. Lasin koostumus vaikuttaa lasin lämpölaajenemiskertoimeen, jonka kasvaessa lasin lämpöshokkien kestävyys huononee. Myös käsittelytila vaikuttaa lasin ominaisuuksiin. Lasien lämmönjohtavuus ei ole erityisen korkea, joten paksuihin lasirakenteisiin voi muodostua suuria lämpötilagradientteja. Kun lasi jäähdytetään korkeasta lämpötilasta nopeasti, jäähtyvät sen ulko-osat sisustaa nopeammin, jolloin jäähtyneen lasin pintaosaan muodostuu puristusjännitys. Tähän ilmiöön perustuu myös lasin karkaisu. Kemiallisesti karkaistua lasia valmistetaan puolestaan ioninvaihtoprosessissa. Lasit upotetaan kaliumioneja sisältävään liuokseen, jolloin lasimatriisin pinnassa olevat natriumionit korvautuvat suuremmilla kaliumioneilla. Myös tämän seurauksena lasin pintaan saadaan muodostettua lujuutta lisäävä puristusjännitys [27].

Natronkalkkilasin ohella yksi yleisimmistä lasityypeistä on borosilikaattilasi. Borosilikaattilasit sisältävät noin 10 % boorioksidia (B_2O_3), joka alentaa lasin lämpölaajenemiskerrointa ja lisää siten lasin lämpöshokin kestävyyttä. Borosilikaattilasit sisältävät vain noin 1 % Na_2O :ta, ja niiden kemiallinen kestävyys sekä korkeiden lämpötilojen kestävyys ovat parempia kuin natronkalkkilaseilla [25 s.442].

Lasit mielletään tavallisesti läpinäkyviksi materiaaleiksi, ja niiden tärkeimpiä ominaisuuksia ovatkin usein niiden optiset sekä spektraaliset ominaisuudet. Näitä ominaisuuksia ovat esimerkiksi lasin taitekerroin ja dispersio, reflektiivisyys, absorptio, sironta sekä emissiivisyys. Optiset ominaisuudet ovat riippuvaisia lasin kohtaavan sähkömagneettisen säteilyn aallonpituudesta. Esimerkiksi ikkunalaseilta edellytetään UV-säteilyn aallonpituuksien absorbointia, näkyvän valon spektrin läpäisevyyttä sekä alhaista emissiivisyyttä IR-säteilyn aallonpituusalueella. Optisissa linseissä, instrumenteissa sekä optoelektroniikassa käytettäviltä laseilta voidaan vaatia eri tavoin selektiivisiä säteilyn läpäisyominaisuuksia tai muita erityisominaisuuksia, joihin seostuksella voidaan vaikuttaa. Aiheesta mainitaan enemmän myöhemmin tämän työn yhteydessä.

Seostuksella voidaan vaikuttaa merkittävästi lasien optisiin ominaisuuksiin, joista yksi arkeisimmista on lasin väri. Silikaattilasien optisia ominaisuuksia ja väriä muunnellaan tavallisimmin siirtymämetallien sekä joissain tapauksissa harvinaisten maametallien oksideilla. Tavalliset natronkalkkilasit sisältävät lasin valmistukseen käytettyjen raaka-aineiden epäpuhtauksista peräisin olevaa rautaoksidia, josta aiheutuu lasin luontainen heikosti vihreä väri. Harvinaisten maametallien oksideja voidaan käyttää värien muodostamiseen, mutta myös lasin värin poistajina sellaisissa laseissa, joilta edellytetään suurta läpinäkyvyyttä ja värittömyyttä.

Taulukko 2. Yleisiä lasityyppejä

Lasityyppi	Koostumus	Ominaisuudet ja käyttö
Kvartsilasi	>99 % SiO_2	Lujuus, lämpöshokin ja korkeiden lämpötilojen kesto. UV-spektroskopia, optiset kuidut, linssit.
Natronkalkkilasi, "ikkunalasi"	73-74 % SiO_2 , 13-14 % Na_2O , 9-10 % CaO , sekä 2-5 % Al_2O_3	Alhainen hinta, hyvät mekaaniset ominaisuudet, hyvä kemiallinen kestävyys. Alhainen lämpöshokin kestävyys. Ikkunat, lasiesineet.
Borosilikaattilasi; Duran®, Py-	81 % SiO_2 ; 12 % B_2O_3 ; 4 %	Hyvä lämpöshokin kesto, hyvä

rex®	CaO; 2 % Al ₂ O ₃	kemiallinen kestävyys, hyvät mekaaniset ominaisuudet. Laboratorio- ja keittiötarvikkeet. Prosessitekniikka.
Lyijylasi, "kristallilasi"	SiO ₂ ; PbO (4-65 %), Na ₂ O	Korkea taitekerroin ja dispersio. Linssit, koristelasi.
Säteilysuojalasit	SiO ₂ , <85 % PbO; BaO, SrO eri pitoisuuksina	Gamma- ja röntgensäteilyn blokkaukset. Sairaalat, kuvaputkinäyttöjen lasit.
Kalkogeenilasit	As, Ge, S, Se, Te- oksidit eri suhteissa. Harvinaisten maametallien oksidit pieninä pitoisuuksina.	Linssit, spektroskopia, optiset kuidut, lasertekniikka.
C-lasi	64,6 % SiO ₂ ; 4,1 % Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ ; 13,4 % CaO; 3,3 % MgO; 9,6 % Na ₂ O+K ₂ O; 4,7 % B ₂ O ₃ ; 0,9 % BaO	Lujitekuitu, "chemical glass". Eriyisen hyvä kemiallinen kestävyys.
E-lasi	55 % SiO ₂ ; 4,5 % Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ ; 21,5 % CaO; 0,5 % MgO; 7,5 % B ₂ O ₃ ; < 1 % Na ₂ O+K ₂ O	Lujiteluitu, "electrical grade". Alhainen sähkönjohtavuus, hyvä kemiallinen kestävyys. Yleisin lujitekuitu.
S-lasi	65 % SiO ₂ , 25 % Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ ; 10 % MgO	Lujitekuitu, "high strenght glass". Suurempi vetomurtolujuus sekä korkeampi kimmomoduli kuin muilla lujitteilla.

Lasin värjäys ja värillisten lasiesineiden valmistus on perinteisesti perustunut koko lasimassan seostamiseen värejä aiheuttavilla seosaineilla. Nesteliekkiruiskutustekniikka on yksi vaihtoehtoinen menetelmä lasin ja lasiesineiden dekoratiiviseen värjäykseen. Liekissä nestemäisestä prekursorista muodostuu suoraan yksivaiheisessa prosessissa lasin seosaineina toimivia metalli- tai metallioksidipartikkeleita, jotka voidaan kerätä suoraan käsiteltävän lasin pinnalle. Nesteliekkiruiskutuksella tehtävässä lasin värjäyskäsittelyssä modifioidaan ainoastaan lasin pintakerrosta lisäämällä siihen värin muodostavia seosaineita. Lasin pinnan modifiointikäsittelyissä, kuten värjäyksessä, lasin pintakerroksen lämpötilan on oltava riittävän korkea jotta ruiskutetut oksidi- tai metallipartikkelit diffundoituisivat lasiin. Lisäainepartikkelien diffundoitumiseen lasin pintakerrokseen vaikuttavat pääasiassa käsittelylämpötila sekä partikkelien koko. Suuret partikkelit eivät

diffundoidu lasiin yhtä helposti kuin pienemmät. Lasin pintamodifikaatiokäsittelyissä ilmeneviä ongelmia voivat olla esimerkiksi pinnan utuisuus, himmeys ja tummuus, sekä värin epätasaisuus tai heikkous.

Lasimatriisiin liittyneet metalli-ionit absorboivat tiettyjä valon aallonpituuksia, josta aiheutuu absorptiota vastaavan ominaisvärin muodostuminen. Ilmiöstä käytetään nimitystä liuosvärjäytyminen. Tavallisimpia liuosvärin muodostavia väriaineita ovat siirtymämetalleihin ja harvinaisiin maametalleihin kuuluvat metalli-ionit. Metallioni voi aiheuttaa erilaisen värin lasimassassa riippuen siitä, mihin paikkaan lasin rakenteessa ioni asettuu. Se, minkä position metalli-ioni lasimassassa ottaa, riippuu lasin koostumuksesta sekä käsittelyolosuhteista [8 s.4].

Monien metallioksidiväriaineiden diffundoituminen lasiin vaatii paljon energiaa, mikä edellyttää tavallisesti korkeaa käsittelylämpötilaa ja liekiltä kykyä tuoda pintaan riittävästi energiaa. Käytännön kokeissa on todettu, että nesteliekkiruiskutusmenetelmällä tehtävän lasin värjäyskäsittelyn lopputulosta on mahdollista parantaa tuomalla lasin pintaan värin aiheuttavan metallioksidin ohella lasimassan rakenteen muodostavaa piidioksidia. Piidioksidin lähtöaineena voidaan käyttää TEOSia eli tetraetoksiortosilikaattia. TEOSin lisäys prekursoriliuokseen voi mahdollistaa voimakkaamman värin, alhaisemman käsittelylämpötilan sekä pienemmän utuisuusarvon (haze) värjättyssä lasissa [20, s.26].

Metallisessa muodossa pysyvät partikkelit hopea, kulta, palladium ja platina eivät sitoudu osaksi lasimatriisin verkstorakennetta, vaan muodostavat kolloidin lasissa. Metallihiukkaset aiheuttavat lasin valon sirontaa, mistä aiheutuu kullekin jalometallilla seostetulle lasille ominainen väri. Kolloidinen väri voi myös vaihdella valon kulkutavan ja suunnan mukaan (transmissio, heijastuminen). Hiukkasten koko on tärkein värin muodostumiseen vaikuttava parametri kolloidisessa värjäytymisessä [20 s.16].

Lähtöaineina lasin värjäykseen käytettävissä prekursoriliuoksissa käytetään metallisuoloja kuten nitraatteja, sulfaatteja tai klorideja-, tai orgaanisia alkoksidiyhdisteitä. Lähtöaineeksi käy periaatteessa mikä tahansa haluttua metallia sisältävä yhdiste, joka voidaan liuottaa johonkin liuottimeen kuten alkoholiin tai veteen. Käytännön tasolla eri lähtöaineiden toimivuuksissa on eroja, eikä prosessi välttämättä toimi yhtä hyvin eri lähtöaineita käytettäessä. Eri metallit saavat aikaan omat ominaisvärensä lasiin seostet-

tuna. Tärkeimmät lasin värjäykseen soveltuvat metallit on listattu taulukkoon 3. Jotkin seosaineet voivat aiheuttaa eri värin riippuen seosaineen hapettumisasteesta, muiden seosaineiden vaikutuksesta, käsittelyolosuhteista sekä siitä, minkä position väriaine lasimatriisissa ottaa [20 s.16]. Taulukossa pääasiallinen väri, jonka seosaine aiheuttaa, on mainittu ensimmäisenä.

Taulukko 3. Lasien väriaineita

Metalli-ioni (oksidi) lasissa	Lasin väri
Co	Sininen (vihreä, pinkki)
Fe	Vihreä (ruskea, punainen)
Mn	Violetti
Cu	Sininen (vihreä, punainen)
Cr	Vihreä (keltainen, pinkki)
V	Vihreä (sininen, harmaa)
Ni	Keltainen (violetti)
Se	Punainen
Ce	Keltainen (vihreä)
Ti	Violetti (ruskea)
In	Keltainen
U	Kellertävä vihreä (pimeässä hehkuva)
Sn	Valkoinen (läpinäkymätön)
Pb	Keltainen
Ag (M), kolloidinen	Keltainen
Au (M), kolloidinen	Punainen
Pt (M), kolloidinen	Pinkki
Nd	Pinkki (violetti)
Pr	Vihreä
Er	Vihreä

Keraamiset materiaalit eroavat amorfisista laseista kiteisen rakenteensa osalta. Lasit voivat kuitenkin järjestäytyä paitsi amorfiseen-, myös säännölliseen kiteiseen rakenteeseen, mikä voidaan todeta myös kuvan 4 perusteella. Tällaisia kiteisiä laseja nimitetään lasikeraameiksi. Kiteisten lasien lämmön- ja kemikaalien kestävyys on hyvä myös ta-

vanomaisesta natronkalkkilasista valmistettuna, ja tyypillisiä lasikeraamien hyödyntämiskohteita ovat esimerkiksi liesitasot sekä lämmönkestävät keittiöesineet. Kuten lasien tapauksessa, myös lasikeraamien sekä muiden keraamisten materiaalien värjäys- sekä muut pintakäsittelyt nesteliekkiruiskutuksella ovat mahdollisia.

Keraamiset, poltetusta savesta valmistetut koti- ja keittiökäyttöön tarkoitetut astiat ovat yksi nesteliekkiruiskutuksella tehtävien pintakäsittelyjen uusista sovellusalueista. Astiat koostuvat tavallisesti samoista tai samankaltaisista oksidiyhdisteistä kuin silikaattilasitkin, piidioksidin eri muotojen muodostaessa tavallisesti rakenteen pääosan. Astioiden pääraaka-aineena on savi, joka koostuu pääasiassa kidemuodoltaan erilaisista kiteisistä piidioksidirakeista. Saviesineet saavat lopullisen muotonsa ja lujuutensa polttokäsittelyssä, jonka aikana lämpötila on suurimmillaan jonkin verran yli 1200 °C. Keraamisten astioiden pinnalla on tavallisesti myös erillinen lasitekerros, joka antaa astialle kovan ja kiiltävän pinnan. Astioiden värjäys perustuu oksidiyhdisteisiin. Väriaineiden vaikutus voi perustua savimassan pinnan värjäämiseen (pigmentit) tai lasitteen värjäämiseen liuos- tai kolloidisella värjäytymisellä. Värjäyskäsittely on mahdollista tehdä astian valmistusprosessin eri vaiheissa, ennen raakalasisitteen levitystä, raakalasisitteen tai valmiin lasitteen pinnalle. Keramiikan värjäykseen käytetyt väriaineet sekä pigmentit koostuvat tavallisesti useiden eri oksidien yhdistelmistä, järjestelmien jakautuessa zirkonium-, tina-, kromi-, koboltti-, kromi/tina-, kromi/rauta-, titaani-, lyijy-, mangaani-, kromi/alumiini- sekä kadmium/seleeni -pohjaisiin oksidiyhdisteisiin. Nesteliekkiruiskutusmenetelmällä kobolttinitraattilähtöaineella tehdyissä kokeissa on tähän mennessä saatu sinistä väriä muodostumaan keraamisille raakasavilaatoille sekä lasiteuille laatoille [21].

5.2 Nesteliekkiruiskutusmenetelmällä valmistetut nanorakenteiset pinnoitteet

Keräämällä liekissä muodostuneita partikkeleita substraattimateriaalille voidaan muodostaa pinnoitteita, joilla voi nanomittakaavaisen pintarakenteen ansiosta olla tiettyjä erityisominaisuuksia, kuten esimerkiksi hydrofobisuus tai hydrofiilisyyys. Liekkiaerosoli-prosessissa kaasufaasista muodostuu nanokokoisia hiukkasia, jotka muodostavat keskenään ryppäitä. Lopputuote esiintyy liekissä kaasumaisessa muodossa, erillisinä hiukkasina sekä useiden hiukkasten muodostamina aggregaattina ja agglomeraattina. Hiukkas- ja partikkelikoko kasvavat sitä suuremmaksi, mitä pidemmäksi etäisyys polttimen päästä kasvaa.

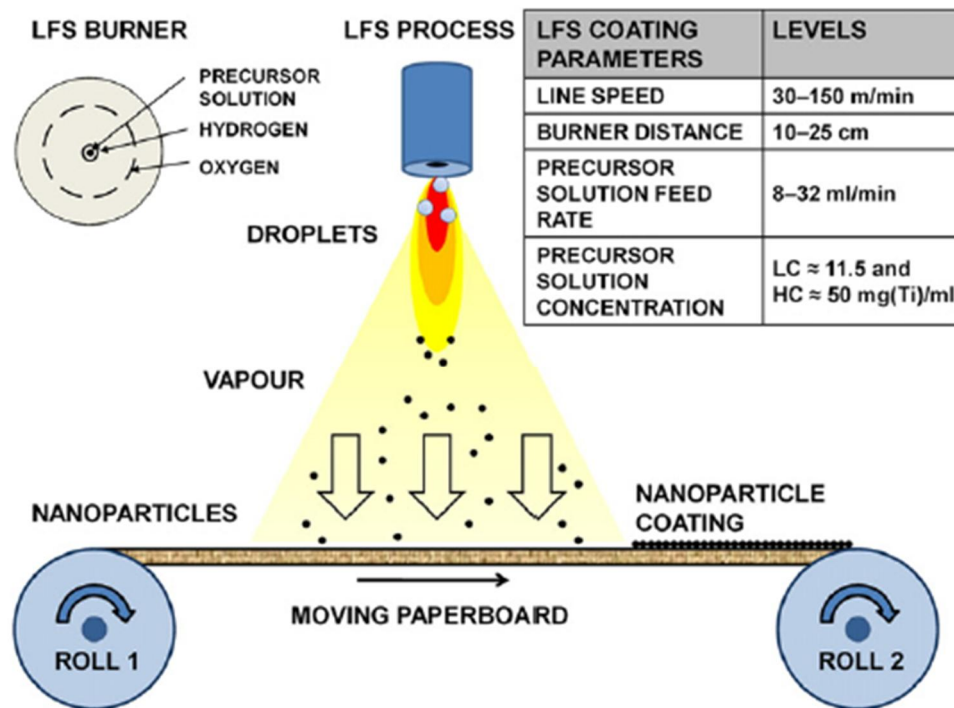
Pinnoitteelta halutut ominaisuudet edellyttävät pinnoitemateriaalilta usein tiettyä partikkelikokoa, morfologiaa, tai koostumusta. Nesteaerosolimenetelmällä saadaan tavallisesti muodostumaan muodoltaan ja kokojakaumaltaan melko yhtenäisiä, useista pallomaisista primäärihiukkasista koostuvia agglomeroituneita partikkeleita. Prosessiparametreilla kuten prekursorin syöttönopeuden (massavirtauksen) säädöllä sekä partikkelien keräysetäisyydellä voidaan vaikuttaa kerättyjen partikkelien kokoon. Suurempia ja agglomeroituneempia partikkeleita saadaan, kun lopputuote kerätään pidemmän etäisyyden päästä. Vastaavasti pieniä ja vähemmän agglomeroituneita hiukkasia voidaan kerätä lyhyemmän etäisyyden päästä polttimen päästä, keskeltä liekkiä. Jos etäisyys polttimen päästä on riittävän pieni, ei hiukkasia ole ehtinyt muodostua lainkaan, vaan lopputuote on liekissä kaasumaisessa muodossa. Jos lopputuote kerätään liekistä kaasufaasialueelta, muodostuu kiinteä lopputuote vasta substraatin pinnalla. Tällöin menetelmä muistuttaa periaatteeltaan atmosfääristä CVD-pinnoitusta (chemical vapor deposition). Kuten aikaisemmin on todettu, nesteliekkiprosessissa muodostuu tavallisesti myös suurikokoisia residuaalihiukkasia, joiden osuus kaikista hiukkasista vaihtelee prosessiparametrien mukaan.

Partikkeliin kiinnittyminen substraatin pintaan voi perustua esimerkiksi diffuusioon, heikkoihin kiinnipitäviin van der Waalsin voimiin, sähköisiin varauseroihin tai mekaaniseen tartuntaan [10, s.19-22]. Diffuusioon perustuva tartunta edellyttää korkeaa käsitelylämpötilaa, jolloin pinnoitettavan substraatin on oltava riittävästi lämpöä kestävä materiaalia kuten lasia tai metallia. Kuitenkin myös vähemmän lämpöä kestävät materiaalit soveltuvat käsiteltäviksi nesteliekkiruiskutusmenetelmällä, mutta voivat vaatia hyvin erilaisia prosessiparametreja, kuten esimerkiksi suurempaa pinnoitusnopeutta kuin lasit tai metallit.

Hydrofobisuus sekä hydrofiilisyydet ovat materiaalin pinnan ominaisuuksia, jotka kuvaavat pinnan veden hylkivyyttä tai vesihakuisuutta. Hydrofobisen pinnan päällä vesipisara muodostaa hyvin suuren kontaktikulman pinnan kanssa, jolloin vesi pitäytyy pisaroina eikä kastele pintaa. Vastaavasti hydrofiilisellä pinnalla vesipisarat leviävät pinnalle kastellen sen, kontaktikulma on tällöin hyvin pieni. Sekä hyvin korkea hydrofobisuus että hydrofiilisyydet voivat edesauttaa pinnan itsepuhdistuvuutta. Hydrofiilisellä pinnalla vesi leviää laajalle alueelle, jolloin se huuhtoo pinnalla olevat pöly- tai likahiukkaset mu-

kaansa valuessaan. Hydrofobisella pinnalla vesipisarat liikkuvat pyörimällä, jolloin niihin tarttuu pinnalla olevia pöly- ja likahiukkasia. Kappaleen pinnan mikrotason rakenteella ja tekstuurilla on suuri vaikutus siihen, miten vesi käyttäytyy kappaleen pinnalla. Hyvin hieno nanomittakaavan pintatekstuuri voi aiheuttaa niin pinnan hydrofobisuutta kuin hydrofiilisyyttäkin materiaaleista ja prosessiparametreista riippuen [12, s.1].

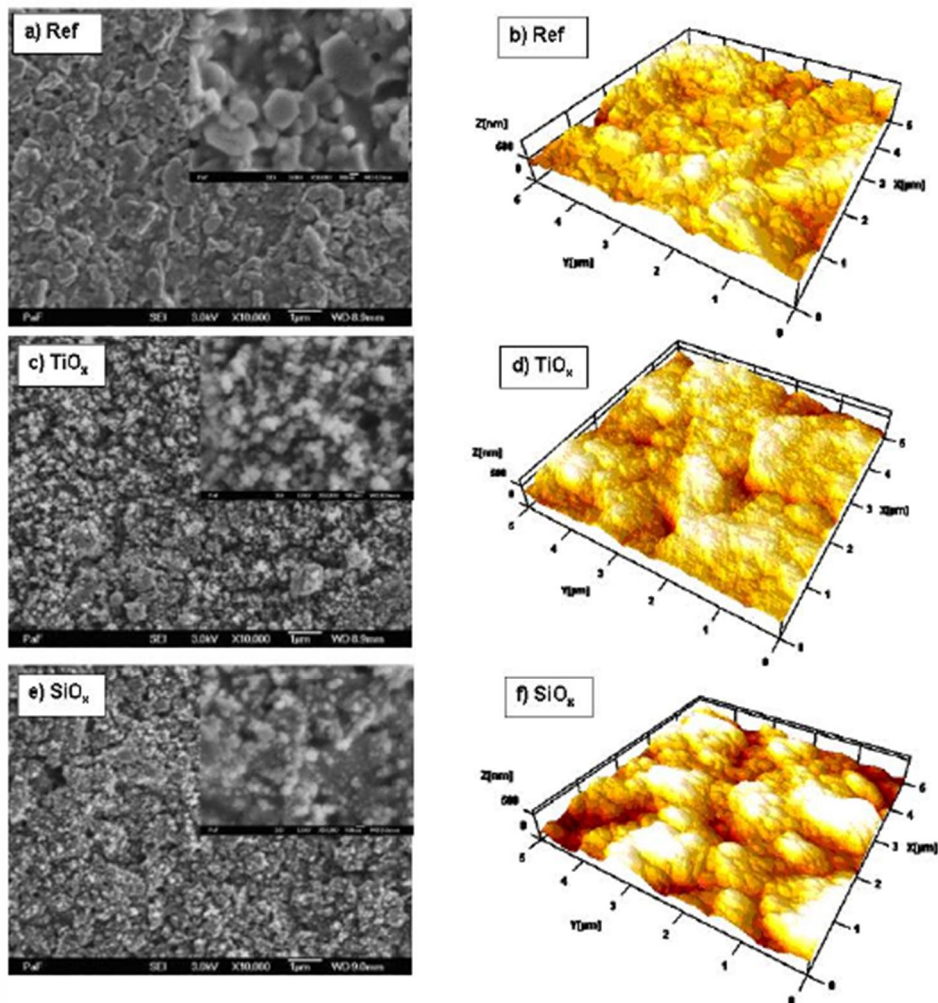
Teisala et al. [13] pinnoittivat LFS-menetelmällä paperia rullalta rullalle -prosessissa titaanidioksidilla (kuva 6). Tutkimus oli osa Tampereen teknillisen yliopiston sekä pakkausmateriaaleja valmistavien yritysten yhteisprojektia, jonka tarkoituksena on tutkia pakkausmateriaalien kuten paperien ja muovien pinnoitusta nesteliekkiruiskutusmenetelmällä. Paperin pinnoitus tehtiin normaalissa huoneenlämpötilassa, verrattain suurilla pinnoitusnopeuksilla (30-150 m/s).



Kuva 6. Paperin pinnoitusprosessi LFS-tekniikalla [13, s.4].

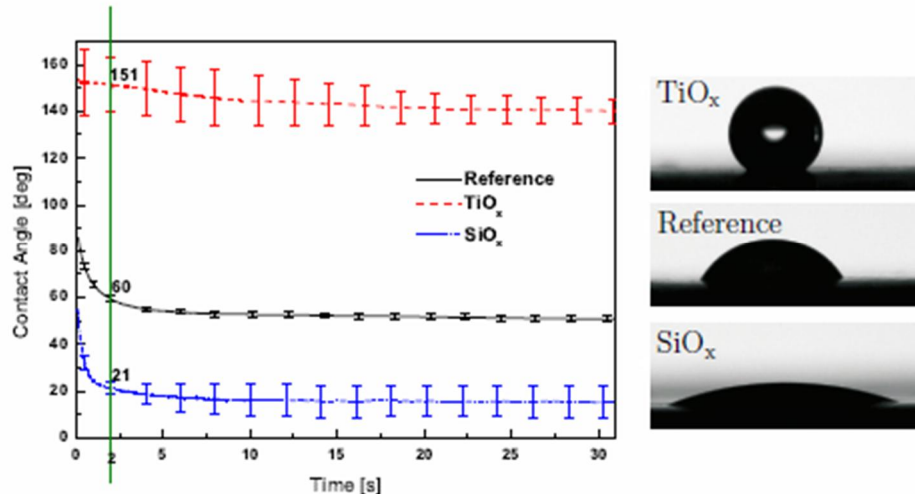
Paperille saatiin muodostumaan titaanidioksidista nanorakenteinen, pinnoittamatonta vertailunäytettä huomattavasti hydrofobisempi nanorakenteinen pinnoite. Titaanidioksidipinnoitetta koskevan tutkimuksen lisäksi myös Stepien et al. [14] tutkivat vastaavalla menetelmällä valmistettua piidioksidipinnoitetta paperille. Piidioksidipinnoitteen todettiin, päinvastoin kuin titaanidioksidipinnoitteen, lisäävän paperin hydrofiilisyyttä pin-

noittamattomaan vertailunäytteeseen verrattuna (kuva 8). Titaanidioksidi- ja piidioksidipinnoitettujen paperien pintarakenteet olivat hyvin samankaltaisia (kuva 7).



Kuva 7. Pinnoittamaton, TiO_x -pinnoitettu sekä SiO_x -pinnoitettu paperinäyte SEM- sekä AFM-mikroskoopeilla kuvattuna [14, s.3].

Tutkimusten perusteella todettiin, että nesteliikkiruiskutusmenetelmällä on mahdollista muodostaa funktionaalisia pinnoitteita paperisille substraattimateriaaleille. Pakkausmateriaalien valmistus onkin tutkimustulosten valossa yksi mahdollisista uusista sovellusaloista liekkiperusteisesti tuotettaville pinnoitteille.



Kuva 8. Nesteliekkiruiskutuksella käsiteltyjen TiO_x- ja SiO_x-pinnoitettujen paperisten näytteiden hydrofiilisyyden muutokset [14, s.2].

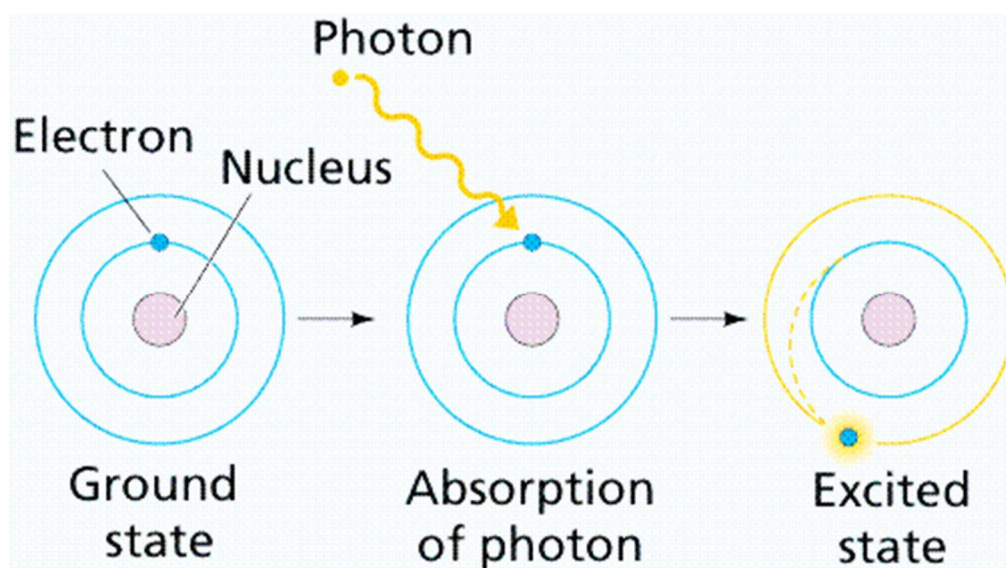
5.2.1 Fotoaktiiviset pinnoitteet ja materiaalit

Nesteliekkiruiskutuksella voidaan muodostaa fotoaktiivisia oksidipartikkeleita tai seostaa niillä muita materiaaleja. Fotoaktiivisuuteen vaikuttaa puolijohdeyhdisteen ominainen energiarako (bandgap), joka kuvaa aineen eri viritystilojen välisten energioiden eroa. Suuren energiarakon puolijohteilla, joihin monet nesteliekkiruiskutuksella valmistettävissä olevista oksideista kuuluvat, on fotoaktiivisia ominaisuuksia. Fotoaktiivinen aine absorboi sähkömagneettisen säteilyn fotoneja, joiden luovuttama energia saa yhdisteessä aikaan elektronien siirtymisen energiatasoltaan korkeampaan viritystilaan (kuva 9). Elektronien siirtyessä aineeseen jää niin sanottuja elektroniaukkoja (hole). Elektroniaukot voivat täyttyä, kun viritystila palautuu spontaanisti takaisin alhaisemmalle tasolle, jolloin emittoituu energiaa fotonien muodossa, tai kun ulkoinen lähde tuottaa aukkojen täyttämiseksi tarvittavat elektronit. Fotoaktiiviset aineet voivat siis tietyin edellytyksin esimerkiksi hapettaa niiden kanssa kosketuksissa olevia aineita ja tuottaa sähkövirtaa tai valoemissiota.

Jos fotoaktiivinen aine emittoi valoa muun mekanismin kuin lämpöväpähtetyn vaikutuksesta, kutsutaan ilmiötä luminesenssiksi. Valon absorptioon ja siitä aiheutuvan valoemission aiheuttamaa luminesenssia kutsutaan fotoluminesenssiksi. Fluoresenssi on lyhytkestoista luminesenssia, joka ei säily, kun virittymisen aiheuttava säteily poistetaan.

Aineita, jotka kykenevät varastoimaan viritysentergiaa ja emittoimaan valoa pidempiaikaisesti, kutsutaan usein fosforeiksi. Ulkoisen sähkövirran aiheuttamaa luminesenssia puolestaan kutsutaan elektroluminesenssiksi [26 s.684]. Elektroluminesenssia hyödynnetään esimerkiksi valoa emittoivissa diodeissa eli LEDeissä.

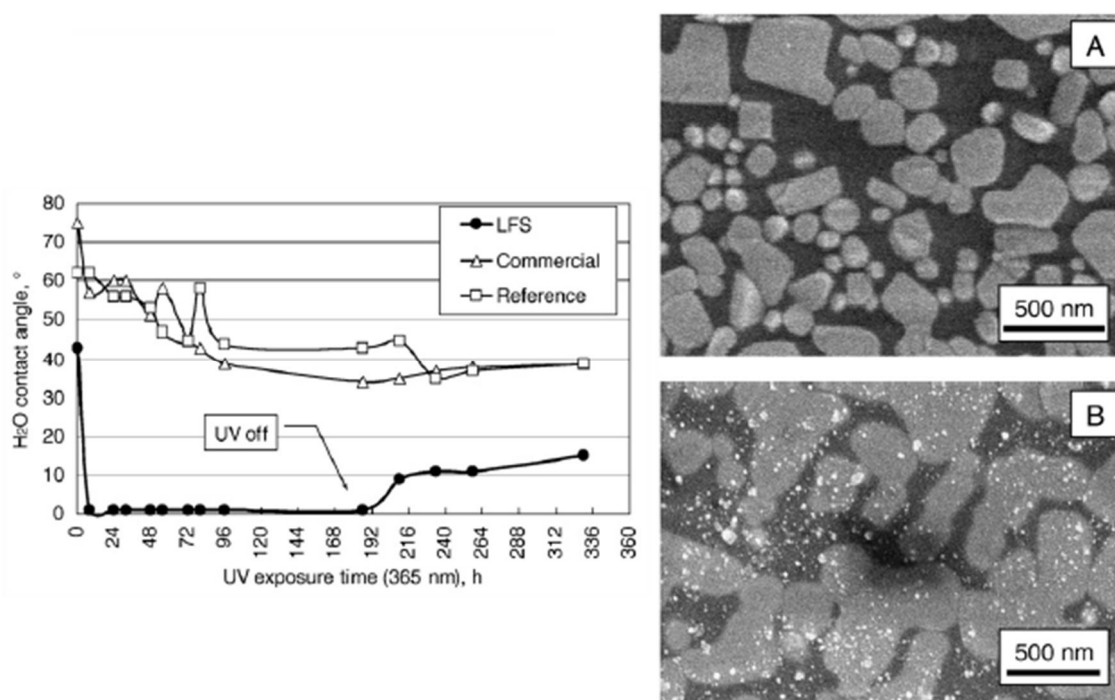
Titaanidioksidi TiO_2 ja sinkkioksidi ZnO -, sekä monet harvinaisten maametallien oksidit ovat esimerkkejä fotoaktiivisista oksideista. Titaanidioksidin orgaanista ainesta ja epäpuhtauksia hajottavia ominaisuuksia hyödynnetään tällä hetkellä esimerkiksi itsepuhdistuvien ikkunalasien valmistuksessa. Suurten lasinvalmistajien titaanidioksidipinnoitteet on tyypillisesti valmistettu kemiallisella kaasufaasipinnoitusprosessilla [27].



Kuva 9. Fotonin absorboituminen ja elektronin viritystilän muutos [35].

Muodostamalla nesteliekkiruiskutusmenetelmällä titaanidioksidista nanorakenteinen pinnoite substraattimateriaalin pinnalle voidaan valmistaa hydrofiilisiä, fotokatalyyttisesti likaa hajottavia pintoja. Titaanidioksidin fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin vaikuttavat muun muassa partikkelikoko (pinta-alan ja massan suhde) sekä partikkelien koostumus (anataasi-rutiili) [15, s.1]. Pimenoff, Hovinen ja Rajala [12] valmistivat nHalo-menetelmällä titaanidioksidipinnoitteisia keraamisia laattoja, joilla todettiin olevan fotokatalyyttisiä ominaisuuksia sekä nanomittakaavainen pintarakenne (kuva 10). Titaanidioksidipinnoitetut laatat olivat huomattavasti hydrofiilisempiä kuin pinnoittamaton vertailukappale sekä kaupallinen vertailunäyte. Fotoaktiivisuus edellytti pitkäaikaista tai

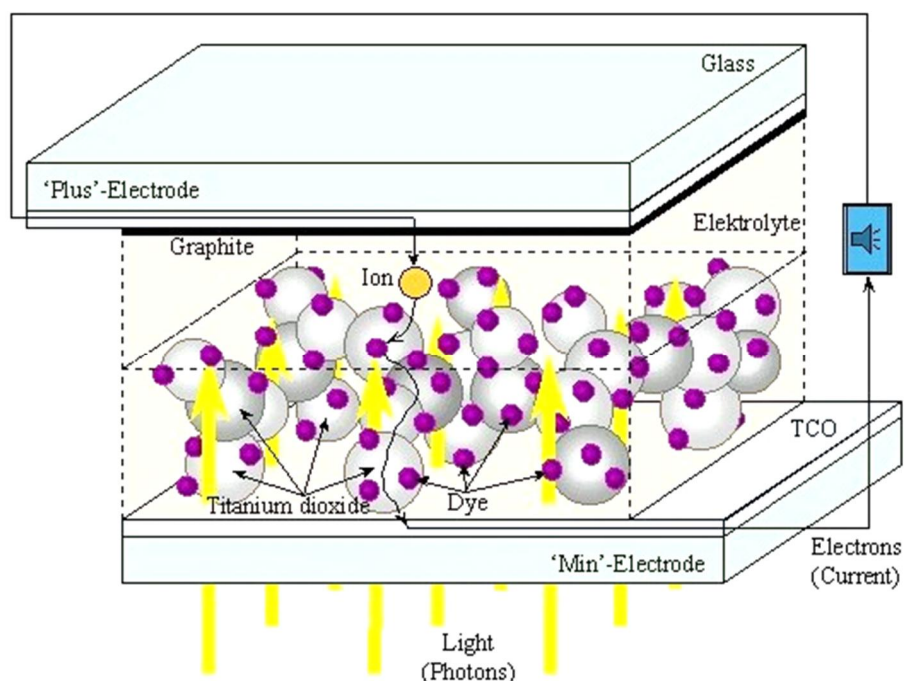
jatkuvaa altistusta UV-säteilylle, mutta fotoaktiiviset erityisominaisuudet eivät hävinneet täysin UV-säteilyaltistuksen poistamisen jälkeenkään.



Kuva 10. Titaanidioksidipinnoitteen rakenne ja vaikutus keraamisten laattojen hydrofiilisyyteen [12, s.3].

Titaanidioksidin fotoaktiivisia ominaisuuksia voidaan hyödyntää myös erityisten aurinkokennojen valmistamisessa. Titaanidioksidipartikkelien virittymistä näkyvän valon vaikutuksesta voidaan tehostaa valoa absorboivalla väriaineella. Titaanidioksidiin perustuvia aurinkokennoja kutsutaan tavallisesti väriaineherkistetyiksi aurinkokennoiksi (dye-sensitized solar cell) erotuksena muihin aurinkokennotyyppeihin (kuva 11).

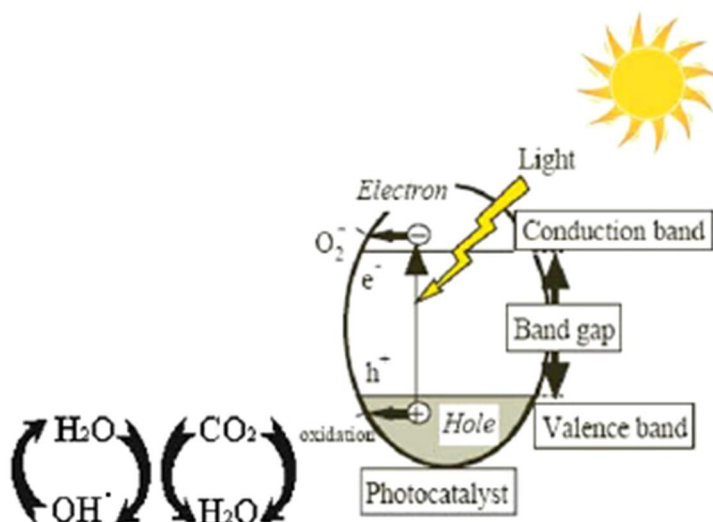
Väriaineherkistetyn aurinkokennon elektrodien alustoina toimivat tavallisesti sähköä johtavalla pinnoitteella käsitellyt lasit. Anodin pinnalla on väriaineella päällystettyjä titaanidioksidipartikkeleita. Väriaine voi olla synteettinen tai luonnosta peräisin oleva. Katodina toimiva lasi on pinnoitettu platina- tai hiilikerroksella. Elektrodien välillä on varausten siirron mahdollistavaa elektrolyyttiliuosta. Väriaine absorboi valoa, jonka seurauksena siitä siirtyy elektroneja titaanidioksidipartikkeleihin. Titaanidioksidi puolestaan siirtää varaukset johtavaan pinnoitekalvoon. Elektronit siirtyvät anodilta katodille ulkoisen johtimen kautta kehittäen sähkövirtaa [29].



Kuva 11. Väriaineherkistetyin TiO_2 -aurinkokennon rakenne [30].

Yksi titaanidioksidin fotosähköisten erityisominaisuuksien sovellusmahdollisuuksista on myös teräksen katodinen suojaus fotoanodeilla perinteisten uhrautuvien sinkkianodien sijaan [19]. Titaanidioksidin auringon UV-säteilyn vaikutuksesta luovuttamat elektronit voivat polarisoida teräksen korroosiopotentiaalia alhaisempaan potentiaaliin, jolloin teräs on suojassa korroosiolta. Titaanidioksidi itsessään ei hapetu luovuttaessaan elektroneja. Siihen muodostuu elektroniaukkoja, jotka saavat aikaan titaanidioksidin kanssa kosketuksissa olevien aineiden kuten veden tai orgaanisten epäpuhtauksien hapettumista (kuva 12).

Fotoanodien käyttö katodisen suojauksen sovelluksiin on tutkimusasteella. Toimiakseen fotoaktiivinen anodi tarvitsee riittävästi UV-säteilyä-, sekä riittävästi elektroniaukkojen täyttymiseen tarvittavaa hapettuvaa ainetta (hole scavenger). Hapettuvana aineena voidaan käyttää esimerkiksi puhdasta vettä. Tekniikkaa pyritään myös kehittämään niin, että valoisina aikoina syntynyttä varausta voitaisiin varastoida sellaisia aikoja varten, jolloin UV-säteilyä ei ole. Tapoja varastoinnin toteuttamiseksi voivat olla esimerkiksi valoisana aikana ladattavat akut tai varausta varastoimaan kykenevien puolijohdeyhdisteiden liittäminen titaanidioksidiin. Tutkimuksen kohteena ovat ainakin Ti-WO_3 - sekä Ti-SnO_2 - yhdisteet.



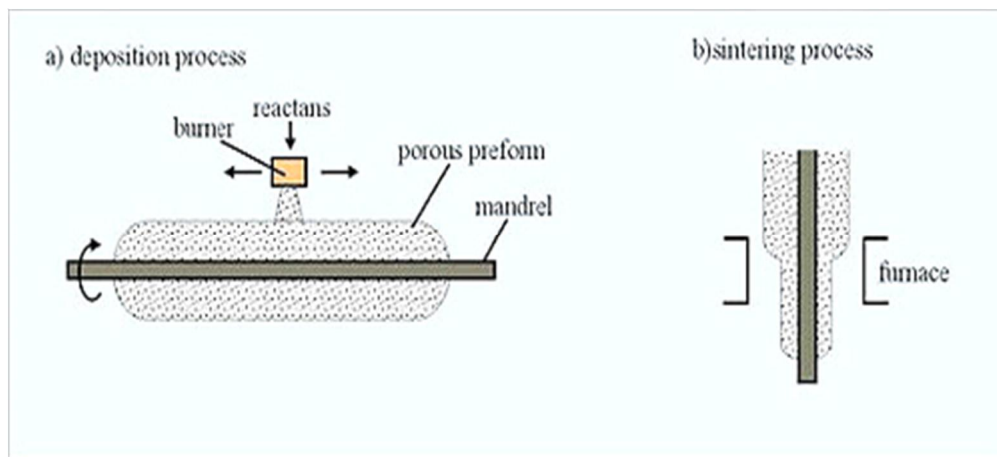
Kuva 12. Elektroniaukon muodostuminen titaanidioksidin virittyessä sekä ympäristön yhdisteiden hapettuminen [19].

Fotoaktiivisen suojaussysteemin toimintaan vaikuttavat UV-säteilyn voimakkuuden lisäksi systeemin pH sekä elektrolyytin konsentraatio. Sen lisäksi, että fotoanodi suojaa terästä korroosiolta, se poistaa myös ympäristössään olevia haitallisia yhdisteitä fotokatalyyttisessä reaktiossa muodostuvien OH^\cdot - sekä O_2 -radikaalien avulla [19].

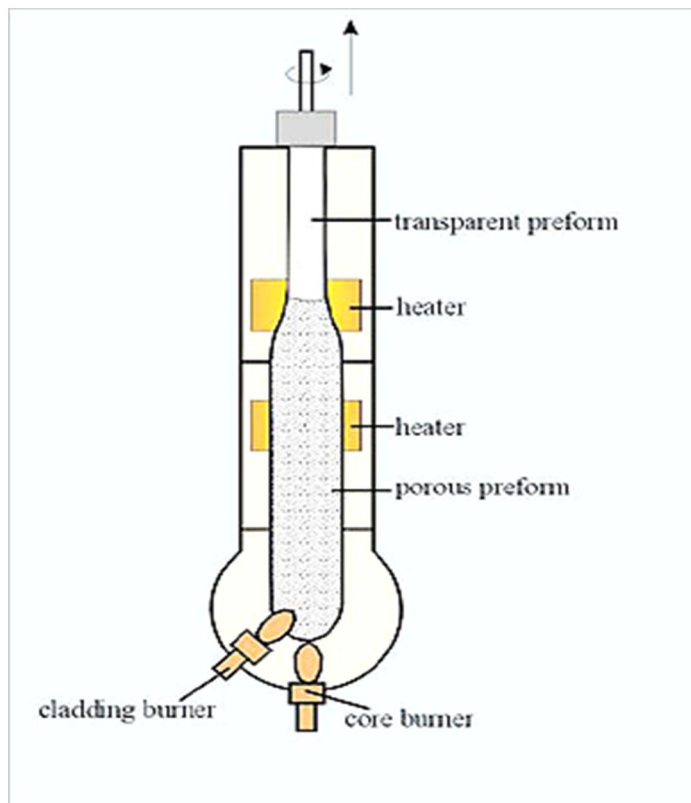
Harvinaisiin maametalleihin kuuluvat lantanoidien jakson alkuaineet sekä siirtymäalkuaineet skandium ja yttrium. Harvinaisten maametallien oksideilla voi olla fotosensitiivisiä ominaisuuksia, ja niillä on mahdollista seostaa monia kiteisiä tai amorfisia materiaaleja. Harvinaisia maametalleja käytetään usein optisten materiaalien aallonpituudesta riippuvien ominaisuuksien kuten taitekertoimen, absorptio- ja emission hienosäätämiseen.

Harvinaisilla maametalleilla seostettujen materiaalien sovelluksiin lukeutuvat muun muassa optiset kuidut, kiinteän olomuodon laserit, sensoritekniikka sekä LED-tekniikka. Optiset kuidut perustuvat usein silikaatti-germaniumlaseihin, joihin lisätään harvinaisten maametallien oksideja, jotka toimivat signaalia vahvistavina ainesosina (gain dopants). Vahvistinmateriaalilta vaaditut ominaisuudet edellyttävät tavallisesti tarkkaa seosainekoostumusta sekä seosaineiden oikeanlaista jakautumista materiaaliin.

Optisten kuitujen valmistajat käyttävät omia erilaisia prosessejaan kuitulasien valmistamiseen. Tyypillisesti valmistusprosessin ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan liekkimenetelmin niin sanottu tuhka- tai pölypreformi (soot preform), joka myöhemmin erityisvalmisteisessa uunissa sulatetaan ja vedetään pitkäksi yhtenäiseksi kuiduksi. Yleisiä liekkiruiskutukseen perustuvia valmistusmenetelmiä ovat OVD- eli Outside Vapor Deposition (kuva 13) sekä VAD- eli Vapor Phase Axial Deposition – menetelmät (kuva 14). Preformin valmistus on tavallisesti panosprosessi.

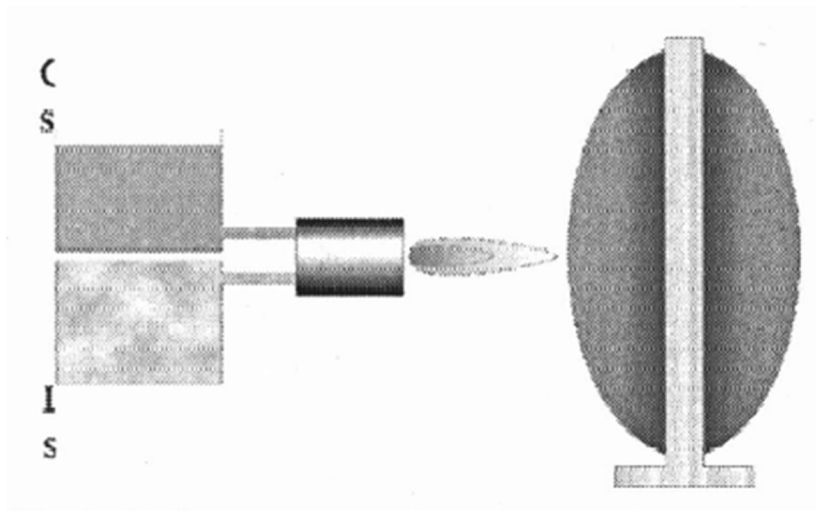


Kuva 13. Havainnekuva OVD-prosessista [32].



Kuva 14. Havainnekuva VAD-prosessista [32].

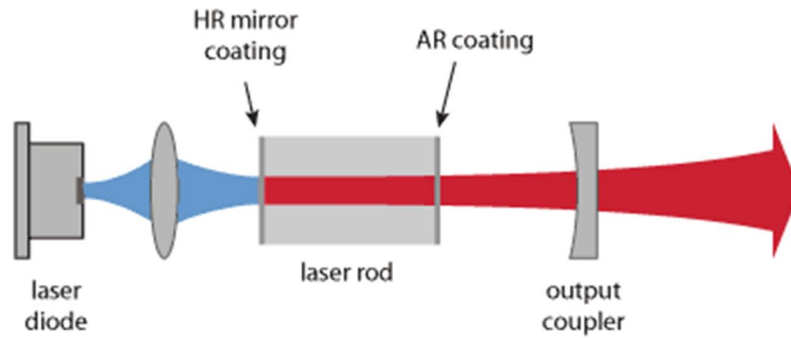
Liekki Oy tutki ja sovelsi DND-liekkiruiskutustekniikkaa erbiiumilla ja alumiinioksidilla seostettujen optisten kuitujen valmistamiseen (kuva 15). DND-menetelmällä valmistettiin kuitulaseja, joiden seosainepitoisuudet olivat korkeita, ja joiden homogeenisyys oli erittäin hyvä.



Kuva 15. Optisen kuidun preformin valmistus DND-tekniikalla [23, s.1].

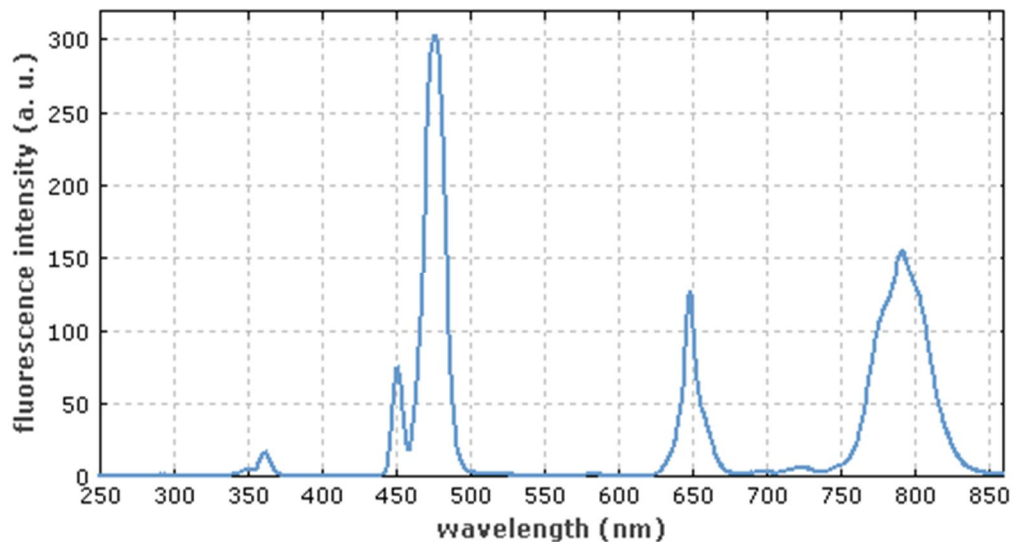
Liekkimenetelmiä käytetään optisten kuitujen valmistuksessa, sillä liekkisynteesi tuottaa puhtaita reaktiotuotteita, joiden koostumusta voidaan yksinkertaisesti säädellä lähtöainesten koostumusta säätelemällä. Seosaineet saadaan myös jakautumaan tasaisesti preformi-sulatusmenetelmiä käytettäessä [23].

Harvinaisten maametallien oksideja käytetään myös muun muassa kiinteän olomuodon lasereissa (solid state laser) valosäteen vahvistamiseen. Vahvistimena lasereissa on tavallisesti silikaatti- tai fluoridilasista tai kiteisestä keraamisesta materiaalista valmistettu kuitu, tanko, levy tai kiekko, jonka läpi vahvistettava valonsäde ohjataan (kuva 16). Silikaattilasit soveltuvat pienille, alle IR-säteilyn, aallonpituuksille ja fluoridilasit sitä suuremmille aallonpituuksille. Ytterbium-, erbiium- ja neodyymi ovat esimerkkejä yleisesti käytetyistä seosaineista laservahvistinsovelluksissa [33].



Kuva 16. Harvinaisilla maametalleilla seostettu valonsäteen vahvistin (laser rod) kiinteän olomuodon laserissa (solid state laser) [33].

Kiinteiden materiaalien luminesenssi on yksi harvinaisten maametallien oksidien mielenkiintoisista sovellusalueista. Harvinaisten maametallien ionit voivat virittyä absorboidessaan riittävän korkeaenergistä säteilyä, ja viritystilan purkautuessa ne emittoivat luminesenssifotoneja. Absorboituvan ja emittoituvan säteilyn aallonpituudet poikkeavat toisistaan materiaalista ja seosaineista riippuen. Näiden aallonpituuksien erosta käytetään nimitystä Stokesin siirtymä (kuva 17). Harvinaisten maametallien ioneilla on mahdollista seostaa monia erilaisia amorfisia sekä kiteisiä materiaaleja fluoresenssi- tai luminesenssiominaisuuksien tuottamiseksi [33].



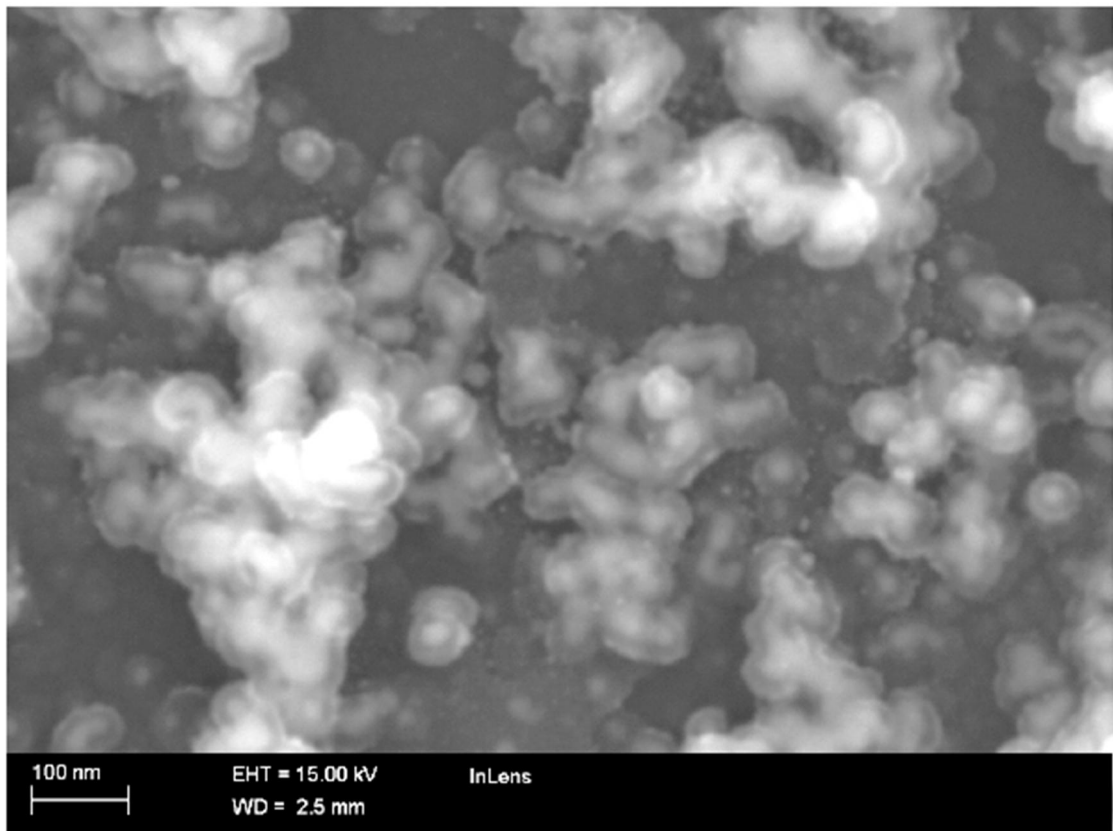
Kuva 17. Kolmenarvoisten tuliumionien (Tm^{3+}) fluoresenssispektri fluoridilasissa, kun materiaaliin kohdistetaan lasersäteilyä 1140 nm:n aallonpituudella [33].

Piin valosähköisten ominaisuuksien muunteluun puolijohde- ja elektroniikkasovellusten tarpeisiin kohdistuu tällä hetkellä suurta mielenkiintoa. Mikropiirien pakkaustiheyksien kasvaessa ja johdin- sekä eristelevyyksien pienenessä signaalien välittäminen sähköisesti voi muodostua ongelmalliseksi. Ongelmaa voidaan pyrkiä kiertämään valoon perustuvan signaalin siirron avulla. Piillä ei tavallisesti ole fotoaktiivisia ominaisuuksia matalan energiarajan takia. Fotoaktiivisuutta on tutkimuksissa pyritty lisäämään esimerkiksi muuntelemalla piin mikrotason rakennetta luomalla sen hilarakenteeseen vakansseja sekä seostamalla piitä harvinaisten maametallien oksideilla. Piihin ja harvinaisten maametallien oksideihin perustuvilla rakenteilla on tutkimuksissa saatu muodostumaan elektroluminesenssia näkyvän valon aallonpituusalueella [34].

5.2.2 Sähköjohtavat kalvot

Sähköä johtavia ohuita pinnoitekalvoja tarvitaan esimerkiksi kosketusnäyttöjen sekä aurinkopaneelien valmistuksessa. Sähköä johtavista pinnoitekalvoista käytetään yleensä nimitystä TCO-kalvo (transparent conductive oxide). Perinteiset johtavat ohutkalvopinnoitteet perustuvat yleensä indium- ja tinaoksidien seoksiin, jotka tuotetaan CVD-menetelmällä (chemical vapor deposition). Beneq Oy:n kehittämässä prosessissa tinaoksidista (SnO_2) koostuva TCO-kalvo tuotetaan atmosfäärisesti liekittömällä aerosoliprosessilla uunissa olevalle kuumalle lasille. nAero-prosessissa prekursorina käytetään monobutyylitinakloridin (MBTC), trifluoroetikkahapon (TFA) ja metanolin seosta.

Laitinen [16] tutki diplomityössään sähköä johtavan kalvon muodostamista orgaanisen aurinkokennon alustana käytettävälle lasille kahdella eri aerosolimenetelmällä, nesteliekkiruiskutuksella sekä putkiuunireaktorimenetelmällä. Tutkimuksen kohteena nesteliekkiruiskutuksella tuotetuissa pinnoitteissa olivat hopea-, sinkkioksidi- sekä sinkkioksidihopeapinnoitteet. Rajoittavana tekijänä kokeissa oli pinnoitettavan kappaleen pintalämpötila, joka ei jatkokäsittelyjen takia saanut ylittää $150\text{ }^\circ\text{C}$:ta. LFS-menetelmällä tehdyissä kokeissa todettiin, että sinkkipinnoitteen sekä hopeaseostetun sinkkipinnoitteen johtavuus ei ollut riittävän hyvä vaatimukseen (pintaresistanssi $< 100\text{ k}\Omega$) verrattuna. Sen sijaan puhtaan hopeapinnoitteen johtavuus todettiin vaatimukset täyttäväksi (noin $10\text{ k}\Omega$) 30 mm mittausetäisyydelle asti, neliömittausmenetelmää käytettäessä. Kuvassa 18 on SEM-kuva tutkimuksessa nesteliekkiruiskutuksella valmistetusta hopeapinnoitteesta.



Kuva 18. Hopeapartikkeleita lasilla, sähköä johtava ohutkalvopinnoite [16].

5.2.3 Antibakteerinen hopea

Hopeametallilla ja nanokokoisilla hopeapartikkeleilla on todettu olevan antibakteerisia ominaisuuksia, mutta ilmiön syitä ei tiedetä tarkasti. Hopealla ja hopeaioneilla on raskasmetallien kaltaisia antibakteerisia ominaisuuksia, mutta hopea ei kuitenkaan ole niiden tavoin ihmiselle myrkyllistä. Nesteliekkiruiskutusprosessissa muodostuu hyvin pienikokoisia hopeapartikkeleita, joiden yhteenlaskettu pinta-ala muodostuu hyvin suureksi. Suuren pinta-alan lisäksi nanokokoiset hopeapartikkelit ovat pienen kokonsa seurauksena usein suorassa vuorovaikutuksessa mikrobien solukalvon kanssa. Tutkimuksissa on todettu tämän ilmiön lisäävän tietyn muotoisten hopeananopartikkelien antibakteerisia ominaisuuksia, mutta ilmiön syitä ei vielä täysin tunneta [18].

Keskinen et al. [1] tutkivat LFS-menetelmällä tuotettujen titaanidioksidi- sekä hopeapartikkelien erilaisia yhdistelmiä. Tutkimuksessa valmistettiin hopeapartikkeleilla pinnoitettuja titaanidioksidi- ja kaksivaiheisissa prosesseissa. Yksivaiheisessa

prosessissa polttimelle syötettiin samanaikaisesti titaani- sekä hopeayhdistettä, jolloin saatiin muodostumaan hopeapartikkeilla pinnoitettuja titaanidioksidipartikkeleita. Kaksivaiheisessa prosessissa titaanidioksidi- ja hopeapartikkelit muodostivat omat päälekkäiset kerroksensa. Hopean lisäyksellä voitiin tutkimuksen mukaan sekä tehostaa titaanidioksidipartikkelien orgaanista likaa hajottavia ominaisuuksia että pinnan puhtaana pysyvyyttä metallisen hopean biofilmejä hajottavien (antibakteeristen) ominaisuuksien johdosta.

6 Nanopartikkelien valmistaminen nesteliekkiruiskutuksella

Nanopartikkelien valmistusmenetelmät jakautuvat yleisellä tasolla mekaanisiin menetelmiin, nestefaasimenetelmiin sekä kaasufaasimenetelmiin. Yksinkertaisin mekaaninen valmistusmenetelmä on jauhatus esimerkiksi kuulamylyssä, mutta mekaanisella jauhatuksella valmistettujen nanopartikkeleiden ominaisuudet kuten puhtaus ja tasalaatuisuus eivät yleensä ole yhtä hyviä kuin muilla menetelmillä valmistettujen. Nanomateriaalien valmistaminen nestefaasimenetelmin perustuu sooli-geeliprosesseihin. Nämä prosessit ovat monivaiheisia ja vaativat yleensä erityisten prekursorikemikaalien sekä prosessilaitteistojen käyttöä. Sooli-geeliprosessissa prekursorikemikaaleista muodostetaan liuos (solution, lyhennettynä sol), joka geeliytetään. Geeliä käsitellään siten, että muodostuu nanopartikkelien esiasteita, minkä jälkeen varsinaiset lopputuotepartikkelit muodostuvat, kun geeli kuivatetaan [17, s.17].

Nanopartikkelien valmistamiseen käytettäviin kaasufaasi- ja aerosolimenetelmiin lukeutuvat esimerkiksi liekkireaktorit, uunireaktorit (höyrystys-kondensaatioreaktorit), plasmareaktorit sekä lasersäteeseen perustuvat höyrystysmenetelmät (laser ablation). Kaasufaasimenetelmät perustuvat lähtöaineiden höyrystämiseen ulkoisen energian avulla sekä nanopartikkelien muodostumiseen kaasu-hiukkasmuuntuman (gas-to-particle conversion) välityksellä. Aerosolimenetelmät ovat merkittävimpiä nanopartikkelien valmistukseen käytettäviä menetelmiä [7, s. 412–420].

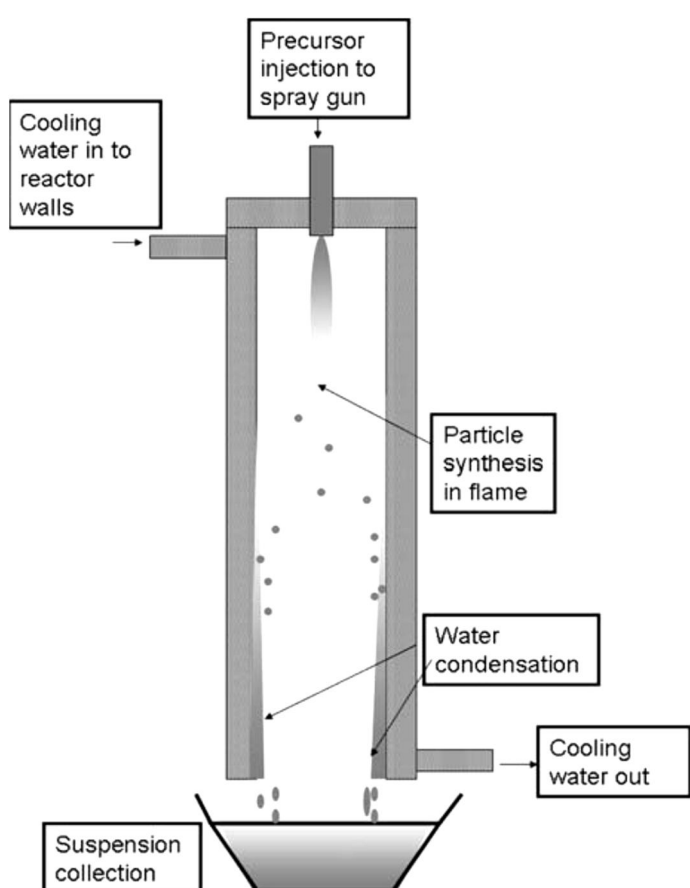
Eri aerosolimenetelmät eroavat toisistaan muun muassa prosessissa muodostuvien partikkelien koon, koostumuksen ja morfologian osalta sekä tuotantonopeuden ja prosessin yksinkertaisuuden osalta [17, s. 29]. Liekkimenetelmien tärkeimpiä etuja ovat kohtuullisen suuret nanopartikkelien tuotantonopeudet sekä prosessin yksinkertaisuus.

Muilla aerosolimenetelmillä, kuten uunireaktoreissa tai laserhaihdutuksella, saadaan muodostumaan hyvin pienikokoisia ja kokojakaumaltaan tasaisia nanopartikkeleita, mutta tuotantonopeuden alhaisuus rajoittaa kyseisten menetelmien käyttöä laajemmassa mittakaavassa.

Tässä työssä on edellä käsitelty liekkiperusteista hiukkassynteesiä sekä liekkiprosessissa muodostuvien partikkelien kokoon, kokojakaumaan sekä morfologiaan vaikuttavia tekijöitä. Eräitä tärkeimpiä liekkisynteesimenetelmien sovelluskohteita ovat erilaisten nanopartikkelien sekä hyvin hienorakenteisten jauheiden valmistusprosessit. Yksi liekkiprosessien merkittävimpiä etuja on helppo skaalattavuus. Partikkelituotantoa voidaan kasvattaa yksinkertaisesti rakentamalla suurempia lähtöainemateriaalin syöttö- sekä poltintyösköitä. Tavanomaisten liekkiperusteisten bulkkimateriaalien kuten mustahiilen ja pyrogeenisen piidioksidin valmistus tapahtuukin suurten tuotantomäärien johdosta hyvin suuren mittakaavan tuotantoyksiköissä [5, s. 204].

Nanopartikkelien talteenotto voidaan toteuttaa monin eri tavoin. Polttimeen liekissä muodostuneet partikkelit kulkeutuvat liekin kaasuvirtauksen kuljettamina pois päin polttimesta. Tämä kaasuvirtaus voidaan ohjata esimerkiksi putki- tai kammiomaisiin keräimiin, joissa nanopartikkelit erotellaan ja kerätään talteen. Keräys voidaan toteuttaa kuiva- tai märkämenetelmin. Perinteisissä liekkisynteesiprosesseissa kuten mustahiilen ja pyrogeenisen piidioksidin valmistuksessa partikkelit kerätään yleensä tavanomaisten kuivasuodattimien ja syklonierottimien avulla, minkä jälkeen talteen otettua jauhetta käsitellään tavallisten jauheenkäsittelymenetelmien ja laitteistojen (leijutus, putkistot, mekaaniset kuljettimet) avulla. Märkämenetelmissä hyödynnetään liekissä muodostuvaa vesihöyryä ja kylmiä pintoja tai virtaavaa nestettä nanopartikkelien sitomiseen ja talteenottoon. Partikkelien keräysalustana märkämenetelmissä voi olla jatkuvatoimisesti jäähdytetty alusta, tai partikkelit voidaan sitouttaa suoraan nestevirtaukseen. Liekissä muodostuvien partikkelien kulkeutuminen jäähdytetylle alustalle perustuu termoforeesi-ilmiöön, jossa aerosolin sisältämät kiinteät hiukkaset tai nestepisarot hakeutuvat sellaisille pinnoille, joiden lämpötila on alhaisempi kuin aerosolin. Liekissä palamistuotteena muodostuva vesihöyry tiivistyy jäähdytetylle pinnalle sitoen pinnalla olevat nanopartikkelit. Nanopartikkelien ja veden muodostama suspensio voidaan valuttaa keräyspinnalta suoraan keräysastiaan tai ohjata edelleen jälkikäsittelyyn (kuva 19).

Keräyslaitteiston rakenteella on merkittävä vaikutus partikkelien keräyksen tehokkuudelle ja hyötysuhteelle. Parhaan hyötysuhteen saavuttamiseksi liekissä muodostuvan aerosolin tulisi kulkeutua kokonaan suljetun keräyslaitteiston läpi ilman ohivirtausta. Tavallisesti kaikkein tehokkain geometria partikkelien keräyksen kannalta on suljettu putki tai kammio, jonka kautta kaikki liekissä muodostuneet synteesi- ja palamistuotteet joutuvat kulkeutumaan. Vastaavasti partikkelien keräyshyötysuhteen kannalta epäedullisimpia geometrioita ovat avoimet pinnat, joissa suuri osa virtaavasta aerosolista pääsee virtaamaan keräysalustan ohi, tai ulospäin kaarevat pinnat, joissa pinnan kanssa kosketuksiin tulemattoman ohivirtauksen osuus on tavallisesti suuri [22].



Kuva 19. Havainnekuva nanopartikkelien keräyksestä märkämenetelmällä [9].

Kuten tässä työssä on aikaisemmin todettu, partikkelit, jotka kerätään suuren etäisyyden päästä polttimesta, ovat useista yksittäisistä hiukkasista muodostuvia aggregaatteja tai agglomeraatteja. Jos halutaan kerätä aggregoitumattomia yksittäisiä nanohiukkasia, on hiukkaset kerättävä liekin keskeltä riittävän aikaisessa vaiheessa ennen suurempien aggregaattien muodostumista. Liekin keskeltä tehtävä nanohiukkaskeräys on

melko uusi tutkimus- ja sovellusaihe, ja käytännön sovellukset ovat vielä kehitysvaiheessa. Liekistä tehtävä nanohiukkasten keräys asettaa tiettyjä erityisvaatimuksia keräyslaitteistoille esimerkiksi keräysalustan geometrian ja materiaalin sekä hiukkasten talteenoton osalta. Yksi mahdollisuus liekistä tapahtuvaan hiukkaskeräyksen toteuttamiseen olisi esimerkiksi valuvan nesteen hyödyntäminen nanohiukkasten keräämiseen ja sitomiseen liekistä [22].

7 Tulevaisuuden sovellukset nesteliekkiruiskutukselle

Ei ole helppoa nimetä spesifisesti nesteliekkiruiskutuksen tulevia, vielä tutkimattomia tai kokeilemattomia käyttösovelluksia. Liekki- ja aerosoliperusteisia hiukkastuotantomenetelmiä tutkitaan ja kehitetään niin yrityksissä kuin oppilaitoksissakin. Osa uudesta tutkimustiedosta on luottamuksellista, ja jo olemassa olevat patentit voivat rajoittaa mielekkäiden uusien tutkimuskohteiden määrää. Nesteliekkiruiskutus on melko yksinkertainen tuotantomenetelmä, jolla pystytään tuottamaan yksinomaan metallioksidisekä metallipartikkeleita. Näin ollen myös mahdolliset tulevat sovelluskohteet liittyvät pääasiassa funktionaalisten nanopartikkelien sovelluksiin. Nanopartikkelien sovellukset ovat kokonaisuudessaan erittäin laaja asia-alue, jonka tarkempi käsittely tämän insinööriyön puitteissa ei ole tarkoituksenmukaista tai mahdollista.

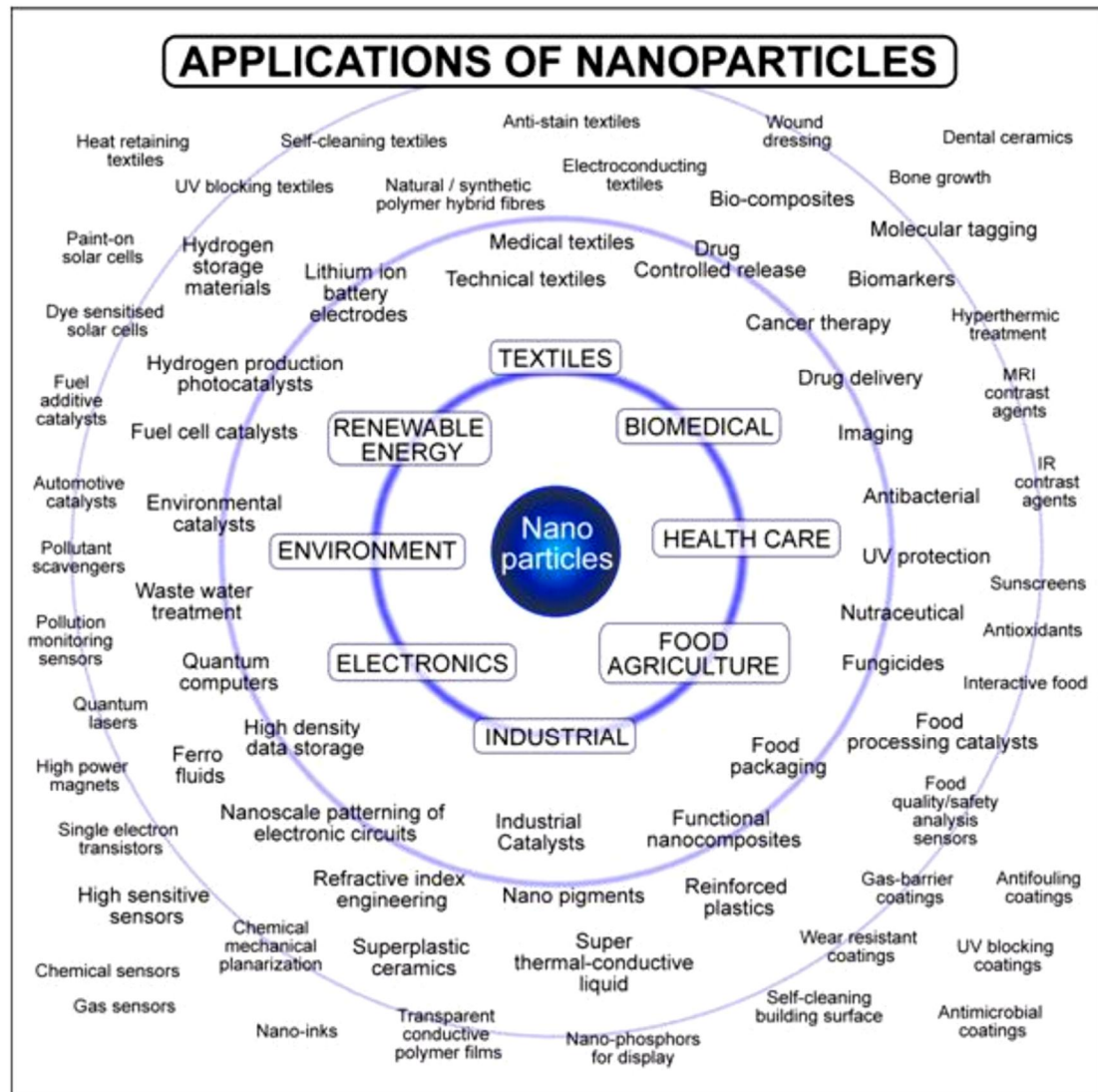
Vaikka nesteliekkiruiskutuksella pystytään melko yksinkertaisesti tuottamaan ominaisuuksiltaan tietynlaisia funktionaalisia nanopartikkeleita, ei varsinaisten pinnoitus- tai hiukkaskeräysprosessien hallinta ole välttämättä yksinkertaista. Yksi tulevaisuuden haasteista onkin jo olemassa olevien ja tutkittujen pinnoitus- ja partikkelikeräyssovellusten kehittäminen siten, että kyseisissä prosesseissa saavutettaisiin parempia ja paremmin toistettavissa olevia lopputuloksia. Olemassa olevia ja tunnettuja prosesseja voidaan myös pyrkiä soveltamaan uusille substraattimateriaaleille kuten polymeereille tai metalleille.

Yksi mielenkiintoisimmista nesteliekkiruiskutusprosessin tulevaisuuden kehitysmahdollisuuksista on pelkistävän kaasuliekin hyödyntäminen. Pelkistävän liekin käyttö voi lisätä nesteliekkiruiskutuksella tuotettavissa olevien lopputuotteiden valikoimaa (epäjalot metalliset nanopartikkelit), ja siten avata joitain uusia sovellusmahdollisuuksia.

Kiinnostavia soveltamisaloja nanopartikkeleille ovat muun muassa energia- ja ympäristötekniikka, rakennemateriaalien ja kemianteollisuuden raaka-aineiden valmistus, elektroniikka sekä puhtauteen ja hygieniaan liittyvät kohteet (kuva 20). Usein mainittuja nanopartikkelien mahdollisia uusia sovelluksia ovat esimerkiksi:

- katalyyttisovellukset (uusiutuvat polttoaineet, aurinkokennot, akkutekniikka, prosessiteollisuus, uudet materiaalit, ympäristömyrkkyjen torjunta)
- ilman ja veden puhdistus (fotokatalyyysi ja antibakteerisuus)
- elektroniikkasovellukset (näytöt, aurinkokennot, akkutekniikka, tehokkaat komponentit, voimakkaat magneetit, sensortechniikka)
- pigmentit ja rakennemateriaalit (nanorakenteiset keraamit, funktionaaliset pigmentit, nanokomposiitit, lisä- ja apuaineet)
- tekstiilit ja pakkausmateriaalit (uudet tuotantomenetelmät, ominaisuuksien muuntelu, hygieenisuus).

Uusia sovelluksia tutkittaessa teoretiedolla luodaan yleensä ainoastaan lähtökohdat käytännön kokeiden toteutukselle ja kokeissa käytettävälle prosessiparametreille. Käytännön kokeita erilaisilla lähtöaineilla ja prosessiparametreilla voidaan joutua tekemään paljon. Joskus uusia havaintoja ja innovaatioita voi syntyä myös sattumalta satunnais-ten kokeiden yhteydessä.



Kuva 20: Nanopartikkelien sovellusalueita [31].

8 Kokeellinen osa

Tämän työn kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia titaanidioksidipartikkelien tuotantoa Metropolia Ammattikorkeakoulun nHalo-laitteistolla. Kokeisiin käytetty laite on suunniteltu ensisijaisesti erilaisten funktionaalisten pinnoitteiden tutkimus- ja tuotekehitystaroituksiin, ja sen on valmistanut Beneq Oy (kuva 21). Laitetta ei ole rakenteensa puolesta suunniteltu erityisesti nanopartikkelituotantoon soveltuvaksi, joten kokeissa tutkitiin laitteen soveltuvuutta muuhun kuin varsinaiseen käyttötarkoitukseensa.



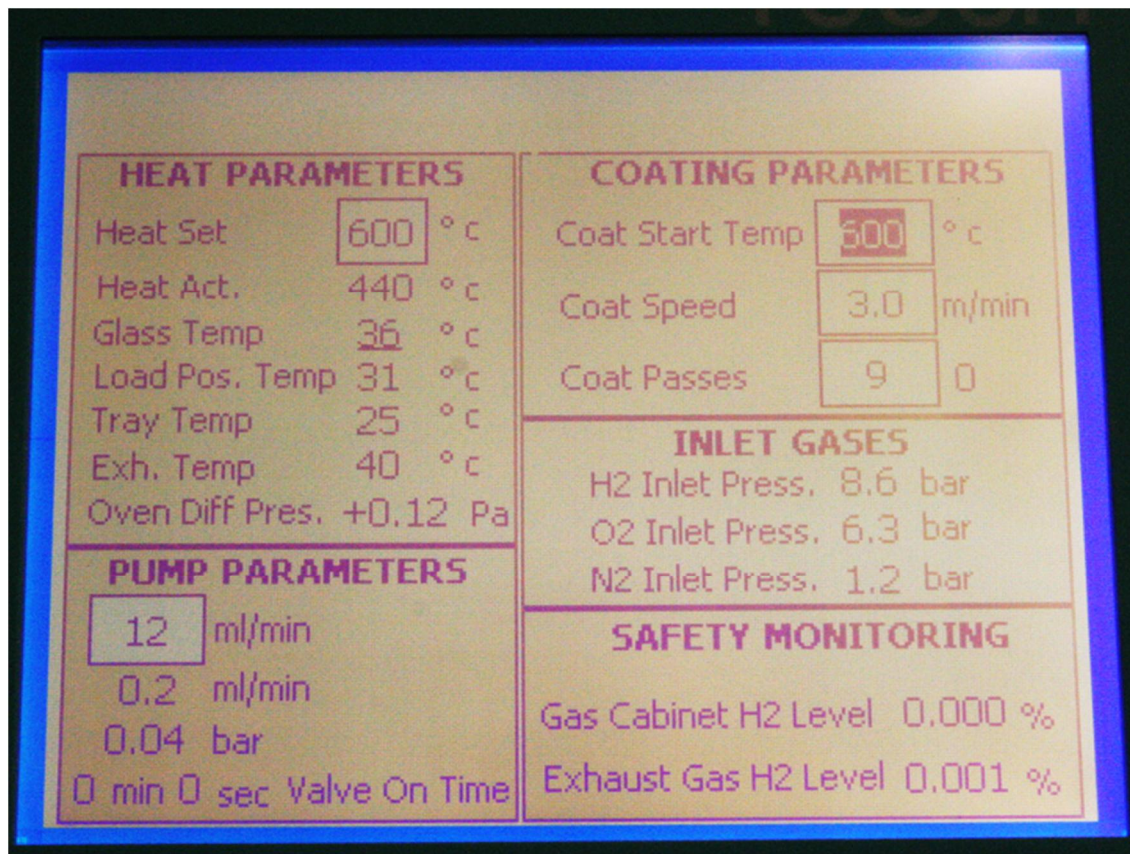
Kuva 21. FCS-500 –laitteisto. Kuva Beneq Oy

Tutkittavaksi materiaaliksi valittiin titaanidioksidi, jolla on monia sovelluksia niin pinnoitteena kuin nanopartikkeleinakin ja jonka hiukkassynteesiä LFS-prosessissa on tutkittu aikaisemmin muun muassa Tampereen teknillisessä yliopistossa. Koska Metropoliasa käytössä oleva laitteisto on rakenteeltaan erilainen kuin aikaisemmissa tutkimuksissa käytetyt LFS-laitteistot, haluttiin tässä tutkimuksessa saada spesifistä tietoa Metropolian laitteen ominaisuuksista.

8.1 Laitteisto

Kokeissa käytetty FCS 500-laitteisto koostuu ohjausyksiköstä, kaasujen sekä materiaalien syöttölaitteistoista, uunista, näytteen kuljettimesta sekä pakokaasujen poistoyksiköstä. Laite toimii automatisoidusti, ja sen toimintaa ohjataan graafisen käyttöliittymän ja kosketusnäytön välityksellä (kuva 22). Prosessikaasuina ovat kaasupulloista saatavat vety, happi ja typpi sekä laboratoriotilojen verkosta saatava paineilma. Lähtöaineet ja liuottimet syötetään polttimelle vaihdepumpun (Fluid-o-Tech) avulla sekä pullopaineen avustamana. Pullot on paineistettu typpikaasulla 0,2 bar ylipaineeseen. Materiaalin syöttöä pulloilta polttimelle valvotaan ja ohjataan ultraäänivirtausmittarin (Maelma) antaman virtaustiedon avulla. Materiaalin syöttölaitteistoon kuuluu myös pumpun painetta seuraava mittari. Vuoden 2010 aikana laitteiston materiaalin syötön komponentteihin ja kokoonpanoon tehtiin muutoksia lukuisten toimintahäiriöiden takia, ja

toimintaa ohjaavaan ohjelmistoon lisättiin mahdollisuus käyttää laitetta manuaalisesti syöttöpumpun kierroslukua ohjaamalla. Näiden muutosten myötä laitteen toimintavarmuutta ja häiriönsietokykyä saatiin parannettua.



Kuva 22. FCS-laitteen ohjauksen käyttöliittymä.

Metropolian nHalo-laitteen poltin eroaa rakenteeltaan selvästi vanhemmista LFS- ja DND-polttimista. Aikaisemmissa poltintyypeissä prekursorineste syötetään polttimen keskiakselilla sijaitsevaa syöttökanavaa pitkin yhtenäisenä nestepatsaana polttimen päähän asti, jossa ulommalla kehällä sijaitsevasta koaksiaalisesta kaasun syöttökanavasta virtaava polttokaasu pirskottaa nesteen pieniksi pisaroiksi. Metropolian nHalo-laitteen polttimessa prekursoriliuos pirskotetaan jo polttimen yläosassa monikammiossa pirskottimella typen ja vedyn seoksella. Kaasujen ja pieniksi pisaroiksi pirskotetun prekursorin seos kulkeutuu polttimen keskiakselilla sijaitsevaa syöttökanavaa pitkin aerosolina polttimen päähän, jossa se sekoittuu ulommalta kehältä syötetyn hapen ja ilman seoksen kanssa ja syttyy palamaan. Beneq Oy:n mukaan uuden poltintyyppin etuna on, että pirskotettujen nestepisaroiden koko on pienempi kuin vanhemmissa poltin-

tyypeissä, mikä edesauttaa hyvin pienikokoisten nanohiukkasten muodostumista polttimen liekissä.

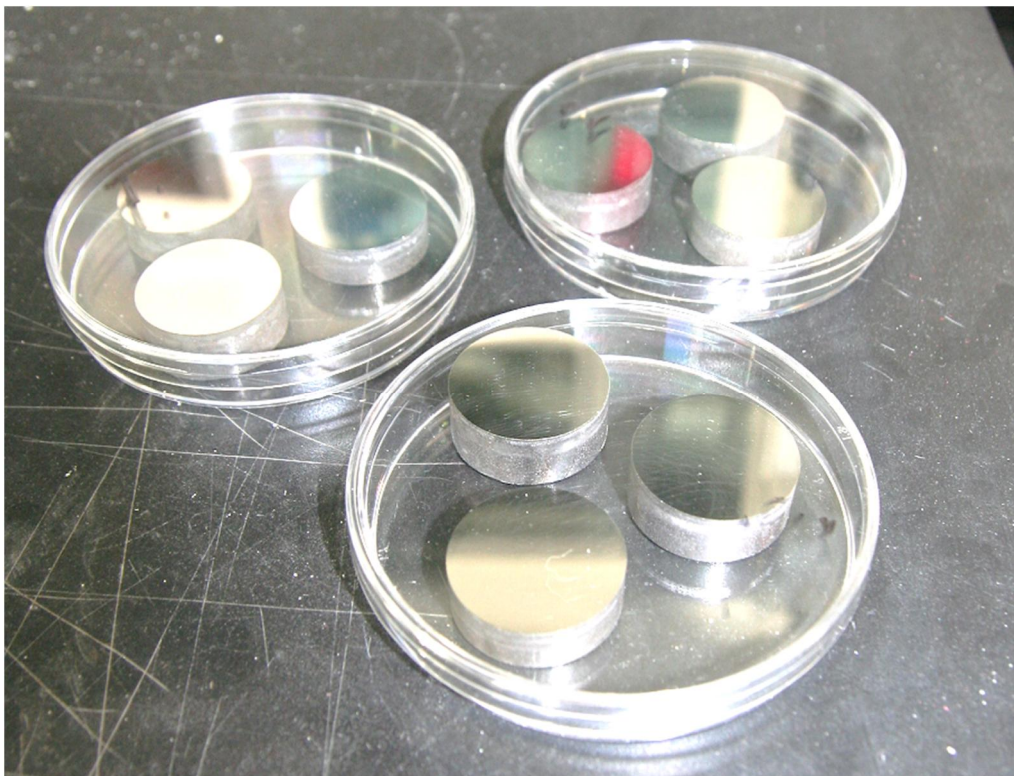
Laitteen käytön ajaksi poltin lasketaan uuniin, josta poltossa muodostuneet pakokaasut johdetaan poistoputkiston kautta ulkoilmaan. Käsiteltäviä näytteitä liikutetaan uunissa sähköisesti liikutettavan kuljetinalustan avulla. Näytteet lastataan alustalle uunin päädyssä olevasta lastauskammioista. Käsiteltävä näyte voi olla enintään noin 15 mm korkea kuljetinalustan pinnasta mitattuna uunissa olevan syöttöaukon mataluuden takia. Uuni lämmitetään tarvittaessa sähkövastusten avulla. Prosessin ohjausasetuksissa on säädetty, että poltinta voidaan käyttää ainoastaan, kun uunissa on riittävä alipaine ympäristöön verrattuna, jolloin polttimessa muodostuneita hiukkasia ei kulkeudu uunin ulkopuolelle. Tästä seuraa muun muassa se, että lastauskammion luukun avaaminen polttimen ollessa käynnissä aiheuttaa uunin alipaineen laskun takia virheilmoituksen sekä polttimen sammumisen.

Prosessissa tarvittavat kaasut saadaan erillisessä suljetussa kaapissa sijaitsevista kaasupulloista. Kaasulinjojen painetta säädellään käsikäyttöisten paineen alentimien avulla, ja kaasujen virtauksia ohjataan automaattisten magneettiventtiilien sekä käsikäyttöisten rotametrien avulla. Laitteistoon kuuluu kaksi kiinteää vetyilmaisinta, jotka on sijoitettu kaasukaapin tuuletusilmaputkistoon sekä uunin pakokaasujen poistoputkeen. Vetytipitoisuus putkistoissa voi nousta vetykaasun syöttölinjan putkissa tai liittimissä olevan vuodon tai polttimen toimintahäiriön (poltin ei käynnisty) seurauksena. Kiinteiden vetyilmaisimien lisäksi laitteella työskenneltäessä ja vetypullon liitoksia tarkastettaessa käytetään kannettavaa vetyilmaisinta.

8.2 Kokeiden suoritus

Kokeissa haluttiin tutkia titaanidioksidihhiukkasten muodostumista polttimen liekissä erilaisilla prosessiparametreilla sekä mahdollisuutta kerätä liekissä muodostuneita partikkeleita uunin pohjalle sijoitetuille metallisille keräyslevyille. Liekissä muodostuvien partikkelien keräystä varten valmistettiin 9 kappaletta keräyskiekkoja. Kiekkojen valmistusmateriaaliksi valittiin 30 mm paksu terästanko, josta sahattiin 10 millimetrin paksuisia kiekkoja. Jokaisen teräskiekon toinen tasosivu kiillotettiin Struers RotoPol – koneen avulla mahdollisimman kiiltäväksi (kuva 23). Titaanidioksidipartikkelit kerättiin

polttimen liekistä keräyskiekkojen kiillotetulle puolelle. Ennen keräystä näyttekiekot puhdistettiin pölystä ja muista epäpuhtauksista isopropanolilla huuhtelemalla ja paineilmalla kuivaamalla.



Kuva 23. Kiillotetut teräskiekot suljetuilla petrimaljoilla ennen kokeiden suoritusta.

Titaanidioksidipartikkelien prekursoriaineeksi valittiin aikaisemmin tehtyjen tutkimusten perusteella titaani-isopropoksidin (TTIP) sekä isopropanolin seos. Näytteiden valmistuksessa käytetyt prosessiparametrit (kaasujen syöttö, prekursorin sekoitussuhde ja syöttö, polttimen etäisyys näytteestä) valittiin laitteen tyypillisen käyttöalueen mukaisesti. Poltin on mahdollista asettaa lähimmillään 100 mm:n, ja suurimmillaan 200 mm:n päähän näytettä kuljettavan kelkan pinnasta. Keräysetäisyyksiksi valittiin 100 mm, 150 mm ja 200 mm. Materiaalin syötön arvoiksi valittiin 8 ml/min, 11 ml/min ja 14 ml/min.

Prekursoriliuoksen sekoitussuhteeksi valittiin 1:10 (1 massaosa TTIP:tä 10:tä massaosaa isopropanolia kohden). Akateemisissa tutkimuksissa nesteliekkiruiskutukseen käytettävän prekursorin sekoitussuhde ilmoitetaan tavallisesti konsentraationa tai massakonsentraationa, mutta käytännön sovelluksissa käytetään usein lähtöaineen sekä liu-

ottimen massoja sekoitussuhteen ilmaisemiseksi. TTIP on nestemäinen, viskositeetiltaan hieman korkeahko orgaaninen titaaniyhdiste, jonka ominaispaino on 0,95 g/ml ja moolimassa 284,26 g/mol. TTIP hydrolysoituu veden kanssa herkästi, joten sen liuottimena käytettävä aine ei saa sisältää vettä. Liuottimena TTIP:n kanssa käytetään tavallisesti metanolia, etanolia tai isopropanolia, nyt liuottimeksi valittiin isopropanoli. Isopropanolin etuja ovat sen ei-hygroskooppisuus sekä korkea höyrynpaine muihin titaaniyhdisteisiin verrattuna (2). Isopropanolin ominaispaino on 0,78 g/ml ja moolimassa 60,1 g/mol.

Prekursoriliuos valmistettiin puhdistettuun, kuivattuun ja isopropanolilla huuhdeltuun korkilliseen lasipulloon. Pullo asetettiin vaa'alle täyttösuppilon kanssa, ja vaa'an näyttämä asetettiin nollaan. Pulloon kaadettiin ensin 660 g isopropanolia ja sen jälkeen 66 g TTIP:tä. Pullo suljettiin ja seos sekoitettiin ravistamalla. Prekursoriliuoksen laskennallinen kokonaistilavuus määritettiin lähtöaineen ja liuottimen ominaispainojen perusteella:

- IPA: $(660 \text{ g}) / (780 \text{ g/l}) = 0,846 \text{ l}$
- TTIP: $(66 \text{ g}) / (950 \text{ g/l}) = 0,069 \text{ l}$
- Yhteensä: $0,846 \text{ l} + 0,069 \text{ l} = 0,915 \text{ l}$

Prekursoriliuoksen syöttönopeuden ohjaukseen käytetyn virtausmittarin näyttämän tarkkuus kokeiltiin ennen näytteiden valmistusta. Näyttämän tarkkuuden määrittämiseksi polttimelle syötettiin pumpun avulla isopropanolia ilman liekin sytytystä. Materiaaliventtiili avattiin, ja virtausmittarin näyttämä säädettiin pumpun kierroslukua säätämällä lukemaan 10 ml/min. Polttimen läpi virrannutta liuotinta kerättiin minuutin ajan mittalasiin (tilavuus 50 ml), jolloin nähtiin todellinen polttimen läpi virrannut nestetilavuus. Kun virtausmittarin näyttämä oli vakiintunut, asetettiin polttimen alle mittalasi, ja käynnistettiin ajanotto sekuntikellolla. Minuutin päästä mittalasi poistettiin, ja lasiin kertyneen isopropanolin määrä luettiin mittalasin asteikolta. Minuutissa mittalasiin kertyi 10 ml ($\pm 1 \text{ ml}$) isopropanolia, joten virtausmittarin näyttämän voitiin arvioida olevan tarkka ainakin materiaalivirtauksen arvolla 10 ml/min.

Kaikki näytteet valmistettiin yhdellä ajokerralla poltinta välillä sammuttamatta. Syynä tähän on laitteen vaatima pitkä ja kaasuja sekä liuottimia kuluttava huuhtelu. Näytekiekkojen alustaksi kuljetinalustan päälle asetettiin näytteiden alustana käytettävää

keraamista boordia. Näytekiekkoja vaihdettiin poltinta sammuttamatta, lastaustilan luukku avattiin näytteitä vaihdettaessa vain mahdollisimman lyhyeksi ajaksi. Näytteitä kerättiin kolmelta eri etäisyydeltä polttimesta (100 mm, 150 mm, 200 mm) ja kolmella eri prekursorin syöttönopeudella (8 ml/min, 11 ml/min, 14 ml/min), yhteensä yhdeksän näytettä (taulukko 4).

Taulukko 4. Partikkelinäytteet ja niitä vastaavat keräysetäisyydet sekä prekursorin syöttönopeudet

Näyte nro.	Etäisyys (mm)	Syöttö (ml/min)
1.1	200	14
1.2	200	11
1.3	200	8
2.1	150	14
2.2	150	11
2.3	150	8
3.1	100	14
3.2	100	11
3.3	100	8

Kokeissa käytetyllä lähtöaineen ja liuottimen sekoitussuhteella 1:10 prekursoriliuoksen laskennalliseksi massakonsentraatioksi saatiin $(66 \text{ g})/(915 \text{ ml}) = 0,072 \text{ g/ml}$. Prekursorin syöttönopeuksia vastaavat laskennalliset lähtöaineen massavirtaukset olivat tällöin seuraavat:

- 8 ml/min: $8 \text{ ml/min} \times 0,072 \text{ g/ml} = 0,6 \text{ g/min}$
- 11 ml/min: $11 \text{ ml/min} \times 0,072 \text{ g/ml} = 0,8 \text{ g/min}$
- 14 ml/min: $14 \text{ ml/min} \times 0,072 \text{ g/ml} = 1,0 \text{ g/min}$

Laitteen yleiset prosessiparametrit kokeiden suorituksen aikana on esitetty taulukossa 5. Jokainen yksittäinen näytekiekko ajettiin kuljetinalustalla yhden kerran lastausalueelta uunin vastakkaiseen pätyyn ja takaisin. Näin ollen jokainen näytekiekko kulki polttimen liekin läpi kaksi kertaa nopeudella 10 m/min (kuva 24).



Kuva 24. Titaanidioksidipartikkelien keräys liekistä teräskiekolle.

Materiaalin syöttönopeus säädettiin manuaalisesti, eri syöttönopeuksia vastaavat pum-
pun kierrosluvut olivat seuraavat:

- 8 ml/min: 781 RPM
- 11 ml/min: 897 RPM
- 14 ml/min: 984 RPM

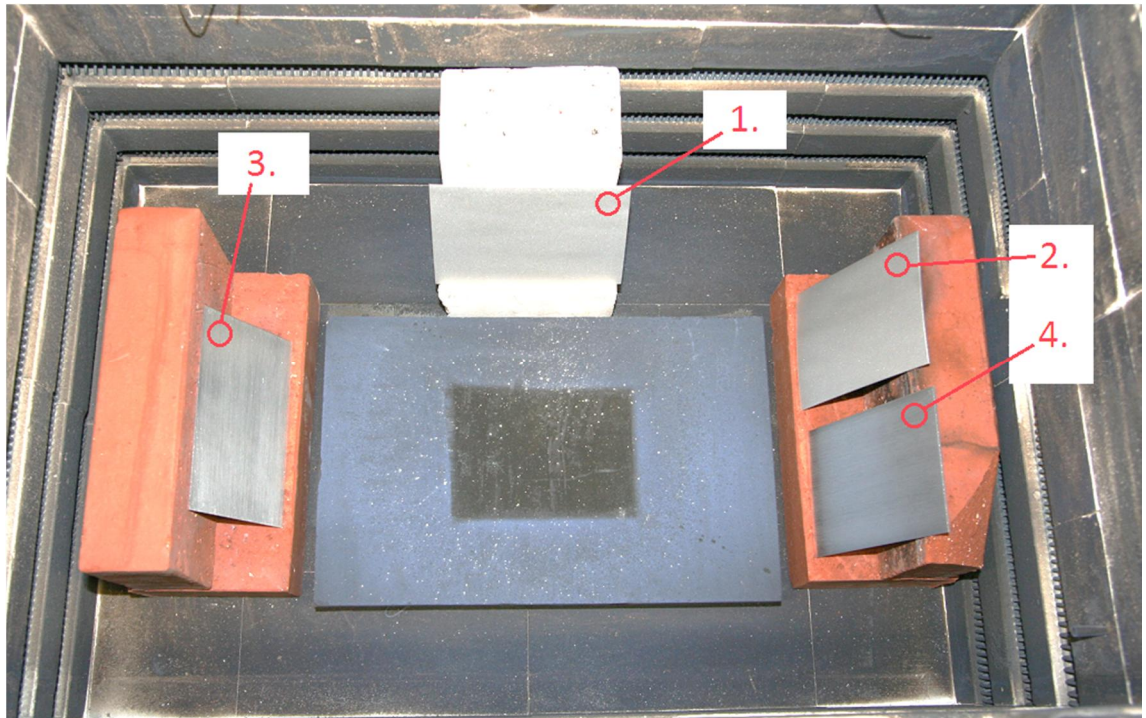
Ensin valmistettiin näytteet pienimmällä materiaalin syöttönopeudella, tämän jälkeen keskimmaisella ja viimeisenä suurella syöttönopeudella. Ennen jokaista näytesarjaa poltin nostettiin etäisyydelle 200 mm, ja poltinta laskettiin alaspäin yksittäisten näytteiden välissä.

Taulukko 5. FCS 500-laitteen yleiset prosessiparametrit kokeissa.

Prosessiparametri	Arvo
H ₂ virtaus	40 l/min
N ₂ virtaus	3 l/min
O ₂ virtaus	14 l/min
Ilman virtaus	15 l/min
Kelkan nopeus	10 m/min

Hiukkastuotannosta ja partikkelien keräämisestä pyrittiin myös saamaan lisätietoa uunin pohjalle asetettujen metallisten keräyslevyjen avulla. FCS 500 -laitteen uuni on vuorattu keraamisilla tiilillä, joiden väleihin on sijoitettu lämmitysvastukset. Uunin pohja on suorakaiteen muotoinen, ja sen keskipisteessä suoraan polttimeen alapuolella on pakokaasujen poistoaukko. Poistoaukon päällä on keraamisten korokepalojen päälle asetettu suojalevy. Poltinta uuniin laskettaessa ja sitä uunista poistettaessa tippuu suojalevyn päälle vuoraustiilistä irtoavaa pölyä. Tästä syystä hiukkasten keräykseen käytettävää alustaa ei voida sijoittaa suoraan liekin alle.

Kokeissa uunin pohjalla olevan suojalevyn päätyihin ja toiselle sivulle tehtiin tiilistä keräyslevyjen alustat, jotka pitivät keräyslevyjä noin 60° kallistuskulmassa uunin pohjaan nähden. Keräysalustoina käytettiin alumiinilevyjä, joiden mitat olivat 100 mm × 200 mm. Keräyslevyt 1 ja 2 esikäsiteltiin lasikuulapuhaltamalla ja levyt 3 ja 4 teräsharjalla. Levyt asetettiin tiilistä tehdyille alustoille uunin pohjalle kuvan 25 mukaisesti. Tiilialustat sijoitettiin uunin pohjan reunoille, kolmelle eri sivulle. Keräyslevyt olivat noin 60° kulmassa uunin pohjaan verrattuna.



Kuva 25. Keräyslevyjen 1-4 sijainnit uunissa.

Liekistä teräskiekoille kerättyjä hiukkasnäytteitä tutkittiin elektronimikroskoopin (SEM) avulla partikkelien koon ja morfologian tutkimiseksi. Uuniin sijoitetuille keräyslevyille kertyneiden hiukkasten massa punnittiin, ja levyiltä kerättiin titaanidioksidihiukkasia SEM-analyysiä varten.

9 Kokeiden tulokset ja niiden arviointi

Partikkelien tuottamisen aikana materiaalin (prekursoriliuoksen) syöttöventtiili oli auki tasan 30 min. Materiaalipullo punnittiin ennen koetta ja kokeen jälkeen prekursoriliuoksen kokonaiskulutuksen määrittämiseksi.

- Pullon paino alussa: 1303,1 g
- Pullon paino lopussa: 1045,8 g
- Prekursorin kulutus: $1303,1 \text{ g} - 1045,8 \text{ g} = 257,3 \text{ g}$

Prekursorin sekoitussuhteella 1:10 lähtöaine TTIP:tä kului tällöin:

- TTIP:n kulutus $(1/11) \times 257,3 \text{ g} = 23,4 \text{ g}$

Uunin pohjalle sijoitettujen keräyslevyjen painot ennen ruiskutusta ja sen jälkeen on listattu taulukkoon 6.

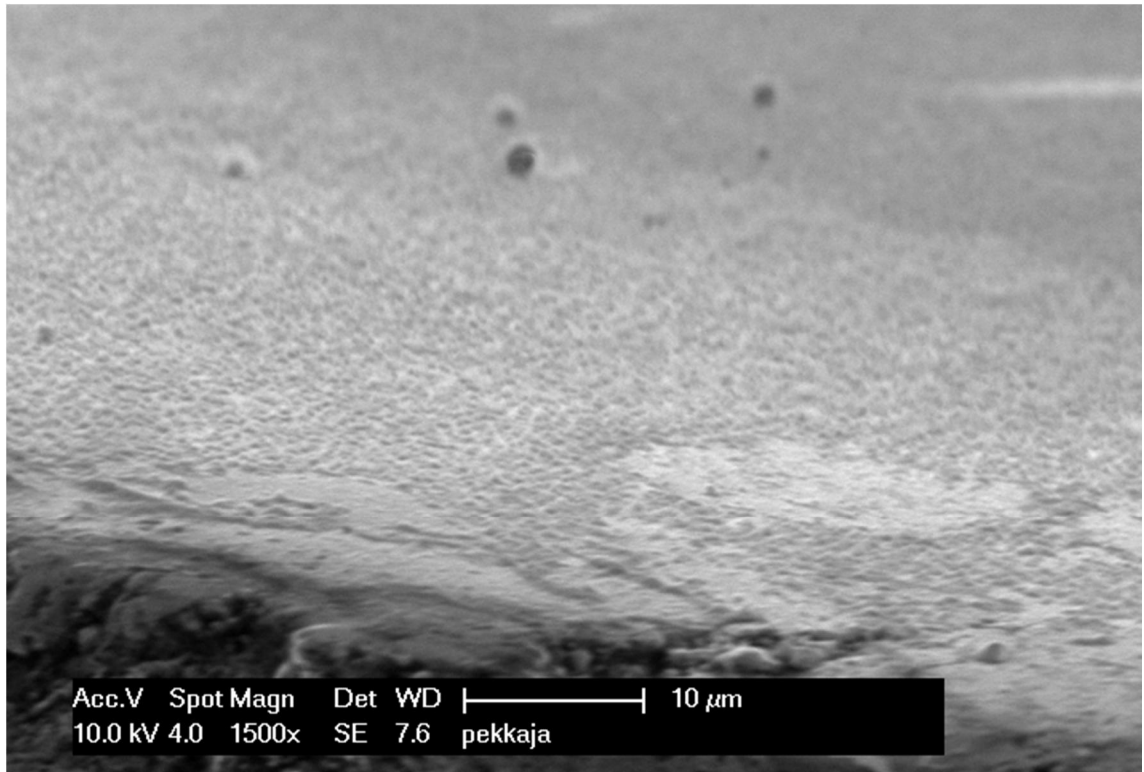
Taulukko 6. Uunin pohjalle asetettujen keräyslevyjen punnitustulokset.

Kappale	1.	2.	3.	4.
m, alku (g)	58,420 g	58,695 g	58,480 g	58,315 g
m, loppu (g)	58,440 g	58,700 g	58,485 g	58,320 g
Lisäys (g)	0,02 g	0,005 g	0,005 g	0,005 g

Neljälle keräyslevylle kertyi punnitusten mukaan yhteensä 35 mg titaanidioksididepositiota. Ruiskutetun lähtöaineen massa verrattuna tätä voidaan pitää alhaisena lukemana. Levyille kertynyt jauhe ei ollut tarttunut keräysalustoihin, ja jauhe oli mahdollista kerätä levyiltä kaapimalla sekä nestesuihkulla huuhtelemalla. Keräyslevyiltä kerätyn jauheen partikkelirakenteen tutkiminen elektronimikroskoopin avulla ei onnistunut odotetulla tavalla. Märkähuuhtelulla kerättyjä partikkeleita siirrettiin suspensiosta pipetin avulla alumiinifoliolle, jota lämmitettiin nesteen haihduttamiseksi. SEM-tutkimuksessa foliolla siirrettyjä partikkeleita ei pystytty kunnolla paikallistamaan tai analysoimaan partikkelien pienen määrän ja ilmasta tulleiden epäpuhtauksien kuten pölyhiukkasten takia. Kuivamenetelmällä kerättyjen partikkelien SEM-analyysistä luovuttiin, sillä partikkelit muodostivat kerätessä suurikokoisia paakkuja. Kokeiden perusteella voidaan

todeta, että laitteiston avulla on mahdollista sen nykyisessä kokoonpanossa kerätä pieniä määriä erillisiä nanopartikkeleita, partikkelien keräyshyötysuhteen jäädessä alhaiseksi. Mikäli laitteen avulla haluttaisiin laajemmassa mittakaavassa syntetisoida ja kerätä partikkeleita pinnoitus- ja pintakäsittelyprosessien sijaan, tulisi laitteistoon tehdä rakenteellisia muutoksia parempien keräyslaitteiden rakentamiseksi ja asentamiseksi.

Teräskiekoille kerättyjä näytteitä tutkittiin elektronimikroskoopilla-, tavoitteena mitata muodostuneiden partikkelien koko eri prosessiparametreilla. Partikkeleista ei kuitenkaan SEM-tutkimuksessa saatu riittävän tarkkoja kuvia, jotta yksittäisten partikkelien koon määrittäminen olisi ollut mahdollista. Näytteet kuvattiin 3500- ja 1200-kertaisilla suurennoksilla. Näytteissä oli selvästi havaittavissa eri hiukkasmuodostusmekanismeilla muodostuneita partikkeleita, aivan kuten nesteliekkiruiskutukseen liittyvissä tutkimuksissa on todettu. Näytteiden pintaa peittivät pienikokoiset, kaasuhiukkasmuuntumalla muodostuneet partikkelit, joiden seassa oli suurikokoisempia, pirstotetuista kuivahiukkasista muodostuneita residuaalihiukkasia. Kuvassa 26 on 150 mm:n etäisyydeltä kerättyjä titaanidioksidipartikkeleita teräskiekon reuna-alueella. Kuvasta nähdään, että näytteen pinta on tasaisen partikkelikerroksen peittämä. Muut SEM-kuvat näytteistä on esitetty liitteessä 1.



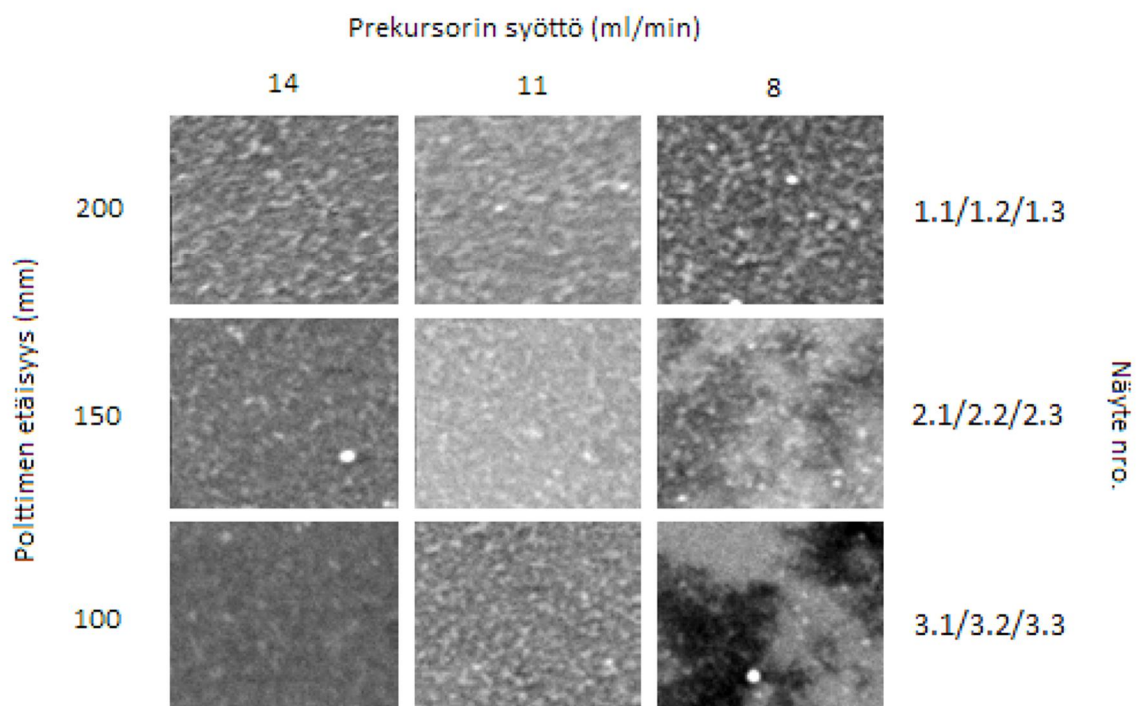
Kuva 26. 150 mm:n etäisyydellä polttimesta kerättyjä titaanidioksidipartikkeleita. Pre-kursoriliuoksen syöttönopeus 8 ml/min. 1500-kertainen suurennos.

Vaikka nanomoodin hiukkasten tarkkaa kokoa ei voitu määrittää, voitiin SEM-analyysin mittausten perusteella kuitenkin päätellä, että nanohiukkaset muodostivat noin 200 - 400 nm:n mittaisia klustereita (aggregaatit + agglomeraatit). Nanohiukkasten kokoja eri näytteissä ei pystytty SEM-analyysin perusteella riittävällä tarkkuudella määrittämään, mutta tutkimuksissa havaittiin kuitenkin, että nanohiukkasmoodilla muodostuneiden partikkelien koko näyttäisi seuraavan tähän asti tunnettuja malleja. Residuaalihiukkasten määrä ja laatu vaihtelivat eri näytteiden välillä. SEM-tutkimuksen havainnot eri näytteistä on koottu taulukkoon 7.

Taulukko 7. Partikkelinäytteiden SEM-analyysin havainnot.

Näyte nro.	Etäisyys (mm)	Syöttö (ml/min)	Nanopartikkelit	Residuaalipartikkelit
1.1	200	14	Karkeita	Suuria tai keskisuuria
1.2	200	11	Karkeita	Vähän suuria, paljon pieniä
1.3	200	8	Karkeita	Paljon pieniä ja keskisuuria
2.1	150	14	Keskikarkeita	Paljon keskikokoisia
2.2	150	11	Keskikarkeita	Vähän, pieniä
2.3	150	8	Keskikarkeita	Vähän, pieniä
3.1	100	14	Hienoja	Vähän, pieniä ja keskikokoisia
3.2	100	11	Keskikarkeita	Hyvin vähän, pieniä
3.3	100	8	Hienoja	Vähän, pieniä ja keskikokoisia

Kuvassa 27 on vertaileva kooste liekistä kerättyjen partikkelinäytteiden SEM-kuvista. Tärkein kuvista ilmenevä havainto on partikkelien kasvu suurilla keräysetäisyyksillä. Tasalaatuisimmat partikkelikokojakaumat näyttäisivät tutkimuksen perusteella muodostuvan pienellä (8 ml/min) tai keskisuurella (11 ml/min) prekursorin syöttönopeudella ja pienellä (100 mm) tai keskisuurella (150 mm) keräysetäisyydellä. SEM-tutkimuksen yhteydessä näytteessä 2.2 olleesta suurikokoisesta hiukkasesta otettiin koostumusanalyysi energiadiispersiivisen mikroanalysaattorin (EDS) avulla. Analyysin tuloksen perusteella hiukkanen oli koostumukseltaan hyvin puhdasta titaanioksidia. Näytteiden samankaltaisuudesta johtuen muita näytteitä ei analysoitu koostumusanalysaattorilla. Nanopartikkelien koostumusanalyysiä ei voitu tehdä riittämättömän tarkennuksen takia. EDS-analyysin spektri on esitetty liitteessä 2.



Kuva 27. Liekistä kerättyjen näytteiden SEM-kuvien vertailu.

Liekkisynteesimenetelmien partikkelinmuodostukseen liittyvissä tutkimuksissa (1) käytetään usein TEM- eli transmissioelektronimikroskopiaa SEM-mikroskopian sijaan sen suuremman tarkkuuden ja erottelukyvyn takia. Nanomittakaavan rakenteiden tutkiminen SEM-menetelmin on mahdollista, mutta haastavaa. Mäkelä, Aromaa ja Keskinen käyttivät nesteliekkiruiskutuksen partikkelinmuodostukseen liittyvissä tutkimuksissaan TEM-gridejä partikkelinäytteiden keräämiseen liekistä. Gridien käyttö ja TEM-analyysi mahdollistivat yksittäisten hiukkasten koon määrittämisen ja siten partikkelien kasvumekanismien tarkemman tutkimisen. Tätä insinöörityötä varten käytössä oli SEM-laitteisto, jolla ei kokeissa valmistettujen näytteiden tutkimuksen yhteydessä saavutettu riittävää tarkkuutta. Vastaisuudessa tulisikin mahdollisesti kiinnittää enemmän huomiota nanopartikkelien karakterisointimenetelmien kehittämiseen ja mikroskooppien käytön opettelemiseen, mikäli koulutusohjelman sisällä tehdään nanopartikkeleihin liittyvää tutkimusta.

10 Yhteenveto

Tämän insinööritoiminnan tavoitteena oli kerätä yhteen liekkisynteesimenetelmiin liittyvää perustietoa-, sekä tietoa nesteliekkiruiskutuksen olemassa olevista sekä mahdollisista sovelluksista.

Liekkiin perustuvaa materiaalisynteesiä hyödynnetään niin teollisuuden bulk-raaka-aineiden valmistuksessa kuin uusissa nanotekniikkaa hyödyntävissä sovelluksissakin. Liekkisynteesissä tuotettuja partikkeleita voidaan käyttää pinnoitus- tai pintamodifikaatiosovelluksiin-, tai niitä voidaan kerätä ja prosessoida erilaisiksi erityismateriaaleiksi. Liekkiin perustuvan materiaalisynteesin etuja ovat prosessien yksinkertaisuus, helposti saatavilla olevat lähtöaineet, prosessin yksinkertainen skaalattavuus, synteesituotteena muodostuvien partikkelien puhtaus sekä mahdollisuus partikkelien ominaisuuksien säätämiseen.

Liekkisynteesi- ja nesteliekkiruiskutusmenetelmien kehittämiseksi, niissä vaikuttavien ilmiöiden ja mekanismien ymmärtämiseksi sekä uusien sovellusten löytämiseksi on tehtävä vielä paljon tutkimus- ja kehitystyötä. Lupaavia uusia sovellusalueita nesteliekkiruiskutustekniikalle voi löytyä esimerkiksi elektroniikan, ympäristötekniikan ja energiantuotannon alueilta.

Tämän insinööritoiminnan puitteissa tehdyissä käytännön kokeissa pyrittiin saamaan lisätietoa Metropolia Ammattikorkeakoulun nHalo-kuuma-aerosolilaitteen hiukkasmuodostuksesta. Kokeiden perusteella todettiin, että laitteen nykyinen rakenne on epäedullinen erillisten nanopartikkelien keräämisen kannalta. Titaanidioksidipartikkeleilla tehdyt kokeet eivät tuoneet uutta tietoa tutkimuksiin käytetyn laitteiston hiukkasmuodostusmekanismeista, mutta kokeissa saatiin kuitenkin kerättyä pieniä määriä erillisiä nanopartikkelita. Laitteen käyttösovellusten lisäämiseksi siihen tulisi mahdollisesti tehdä rakenteellisia sekä prosessin ohjaukseen liittyviä muutoksia.

11 Lähteet

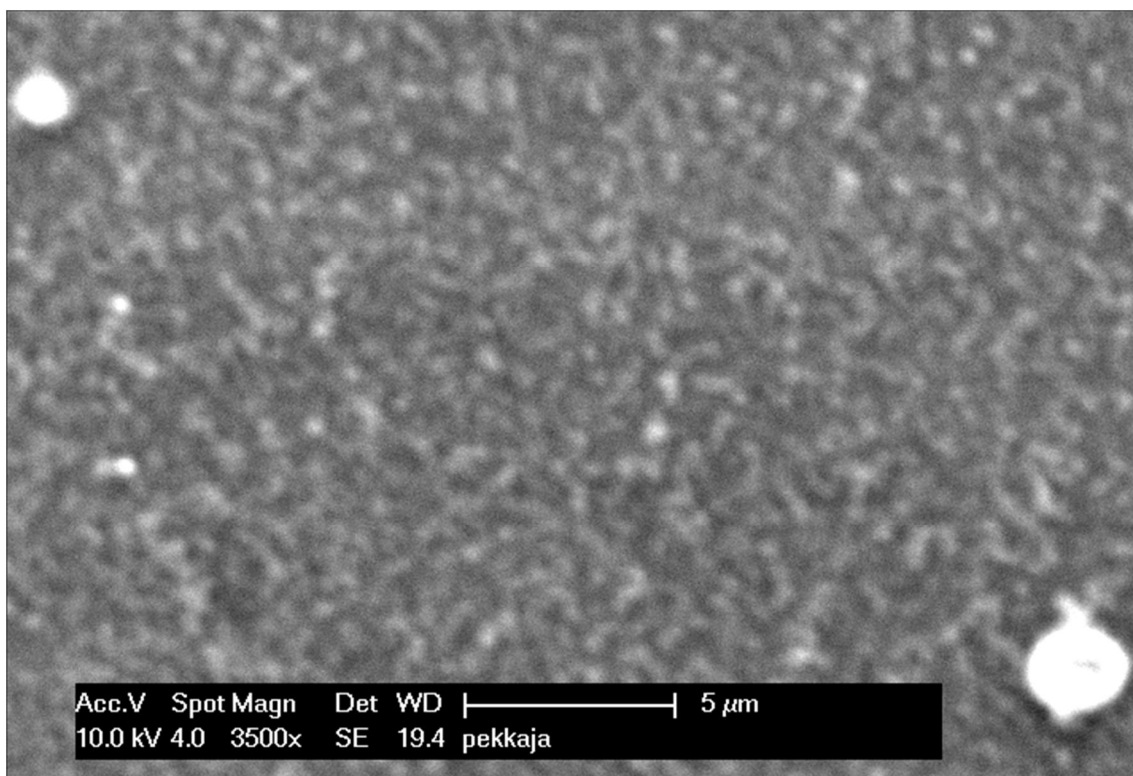
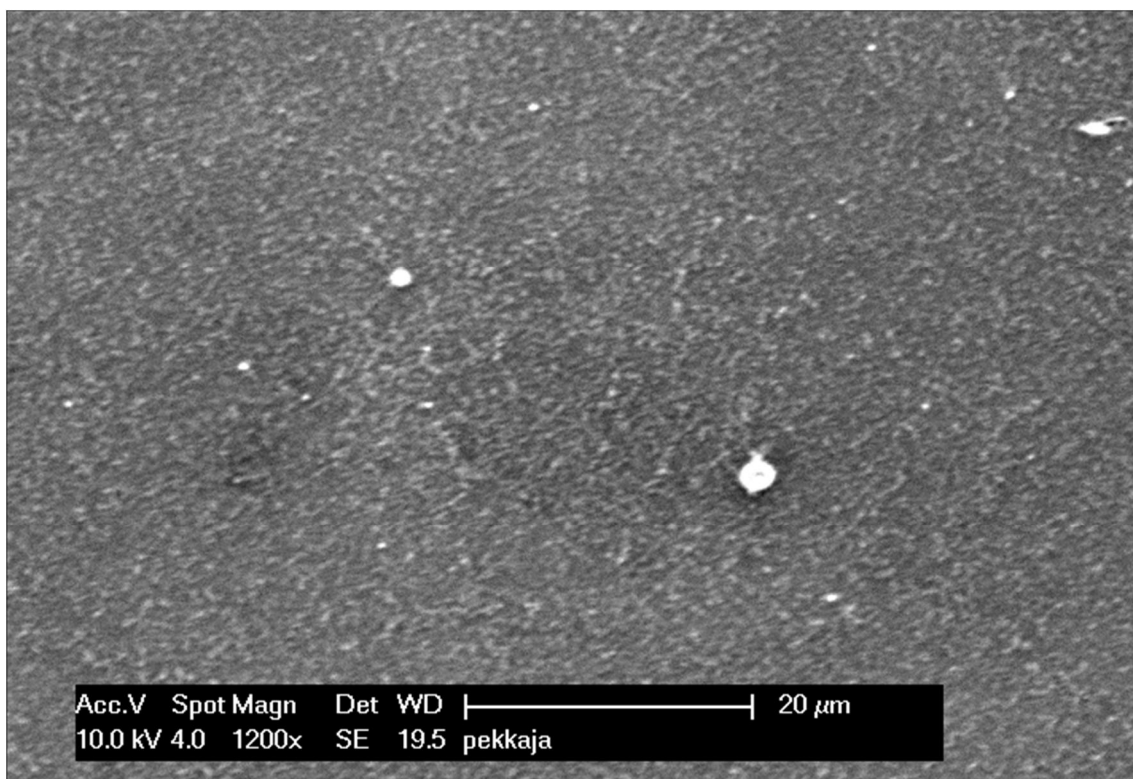
1. Keskinen, Helmi: Synthesis of Nanoparticles and Preparation of Deposits by Liquid Flame Spray. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu 667. Tampere 2007.
2. Aromaa, Mikko: Nanokokoisten titaanidioksidihiukkasten tuottaminen nesteliek-kiruiskutuksella. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto. Tampere 2006.
3. Mäkelä, J; Keskinen, H; Forsblom, T; Keskinen, J: Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process. Artikkel, Journal of Materials Science 39. Kluwer Academic Publishers 2004.
4. Ulrich, Gael: Flame Synthesis of Fine Particles. Artikkel, Chemical & Engineering News. Elokuu 1984.
5. Pratsinis, Sotiris E: Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 24. pp. 197-219. Elsevier Science 1998.
6. Gutsch, A.; Mühlenweg, H.; Krämer, M: Tailor-Made Nanoparticles via Gas-Phase Synthesis. Artikkel, Small 1/2005. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2005.
7. Gurav, A; Kodas, T; Pluym, T; Xiong, Y: Aerosol Processing of Materials. Artikkel, Aerosol Science and Technology 19, s. 411-452. Elsevier Science 1993.
8. Tikkanen, Juha: Liquid Flame Spray Development and Its Applications. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto. Tampere 1999.
9. Keskinen, Helmi: Synthesis of Pd-alumina and Pd-lanthana Suspension for Catalytic Applications by One-step Liquid Flame Spray. Catal. Lett. 119, s. 172-178. Springer 2007.
10. Fundamentals of the nHalo process. Beneq Oy:n materiaali, Confidential. Beneq Oy 2006.
11. Pinnoituslaitteet, osat 1-2. Beneq Oy:n esitteitä. Beneq Oy 2008.
12. Pimenoff, J.A; Hovinen A.K; Rajala M.K: Nanostructured coatings by liquid flame spraying. Thin Solid Films 517, s. 3057-3060. Elsevier 2008.
13. Teisala, H; Tuominen, M; Aromaa, M; Mäkelä, J.M; Stepien, M; Saarinen, J.J; Toivakka, M; Kuusipalo, J: Development of superhydrophobic coating on paper-board surface using the Liquid Flame Spray. Surface & Coatings Technology 205, s. 436-445. Elsevier 2010.
14. Stepien, M; Saarinen, J.J; Teisala, H; Tuominen, M; Aromaa, M; Kuusipalo, J; Mäkelä, J; Toivakka, M: Controlled wettability of paperboard by nanoparticles

- using liquid flame spray process. Artikkel, Laboratory of Paper Coating and Converting, Åbo Akademi 2010.
15. Mäkelä, J; Hellsten, S; Silvonen, J; Vippola, M; Levänen, E; Mäntylä, T: Collection of liquid flame spray generated TiO₂ nanoparticles on stainless steel surface. Materials letters 60, s. 530-534. Elsevier 2006.
 16. Laitinen, Saara: Johtavien ohutkalvopintojen valmistaminen aerosoliteknikoilla. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto 2009.
 17. Mäkelä, Jyrki: Johdatus nanomaailmaan. Power Point-esitys. SYKE-seminaari 22.9.2010.
 18. Pal, S; Tak, Y.K; Song, J.M: Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli. Applied Environmental Microbiology 2007 March. American Society of Microbiology, 2007.
 19. Intesar, A; Zaki, A; Patel, F; Khan, M: A Photo-Cathodic Protection System Utilizing UV Radiations. International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol: 11 No: 01, 2011.
 20. Ilmarinen, Joonas: Utuisuuden hallinta nesteliekkiruiskutuksessa. Insinööri, Evtek-ammattikorkeakoulu 2008.
 21. Westerlund, Viivi: Keraamisen kappaleen värjäys kuuma-aerosolimenetelmällä. Insinööri. Metropolia Ammattikorkeakoulu, 2009
 22. Haastattelu, Mäkelä Jyrki, FT, dos. Tampereen teknillinen yliopisto, fysiikan laitos, aerosoliteknikan laboratorio. 26.11.2
 23. Tammela, S; Kiiveri, P; Sarkilahti, S; Hotoleanu, M; Vaikonen, H; Rajala, M; Kurki, J; Janka, K: Direct Nanoparticle Deposition process for manufacturing very short high gain Er-doped silica glass fibers. 28. European Conference for Optical Communication, s. 1-2. Copenhagen 2002.
 24. Shelby, James E: Introduction to glass science and technology. Royal Society of Chemistry 2005.
 25. Shackelford, J. Materials Science for Engineers, Fifth Edition. Prentice-Hall, 2000.
 26. Ohring, Milton H: Engineering Materials Science. Academic Press 1995.
 27. About Glass. www.pilkington.com. Lasinvalmistajan [www-sivut](http://www.sivut). Luettu 25.3.2011.
 28. Glass Info. <http://www.elantechnology.com/glass.aspx>. [www-sivut](http://www.sivut). Luettu 25.3.2011.

29. Dye Solar Cells. <http://www.solaronix.com/>. www-sivut. Luettu 27.3.2011.
30. Nanostructured dye-sensitized solar cells. http://www.elp.uji.es/juan_home/research/solar_cells.php. www-sivut, luettu 27.3.2011.
31. Tsuzuki, Takuya : Commercial scale production of inorganic nanoparticles. International Journal of Nanotechnology, 6 s.567 (2009)
32. Fiber optic chemical sensors. <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/fiber/>. www-sivut. Luettu 27.3.2011.
33. Encyclopedia of Laser Physics and Technology. <http://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html>. www-sivut. Luettu 28.3.2011.
34. MacElwee, T.W: Bright Green Visible Electroluminescence from Rare Earth Doped Silicon Rich SiOx. Group IV Photonics, 2006. 3rd IEEE International Conference on. Ottawa 2006.
35. Electrons and energy. <http://www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/biobk/biobookchem1.html>. www-sivut. Luettu 26.3.2011.

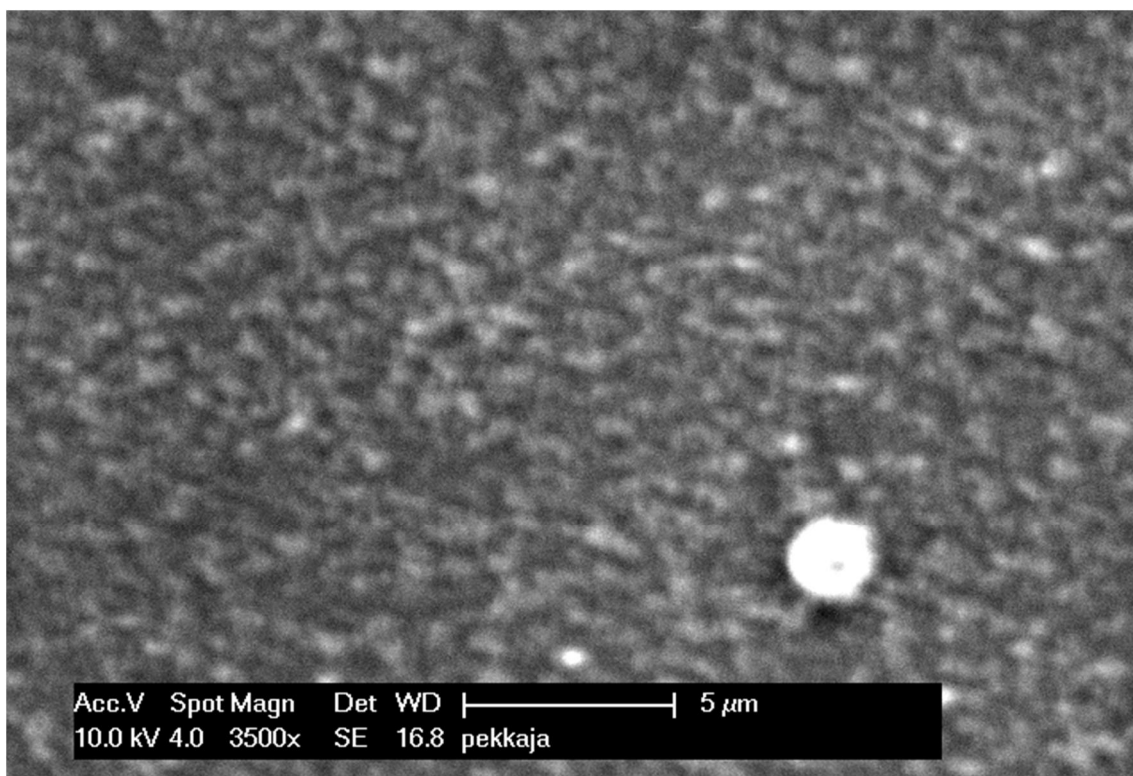
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 1.1: Etäisyys 200 mm, syöttö 14 ml/min.

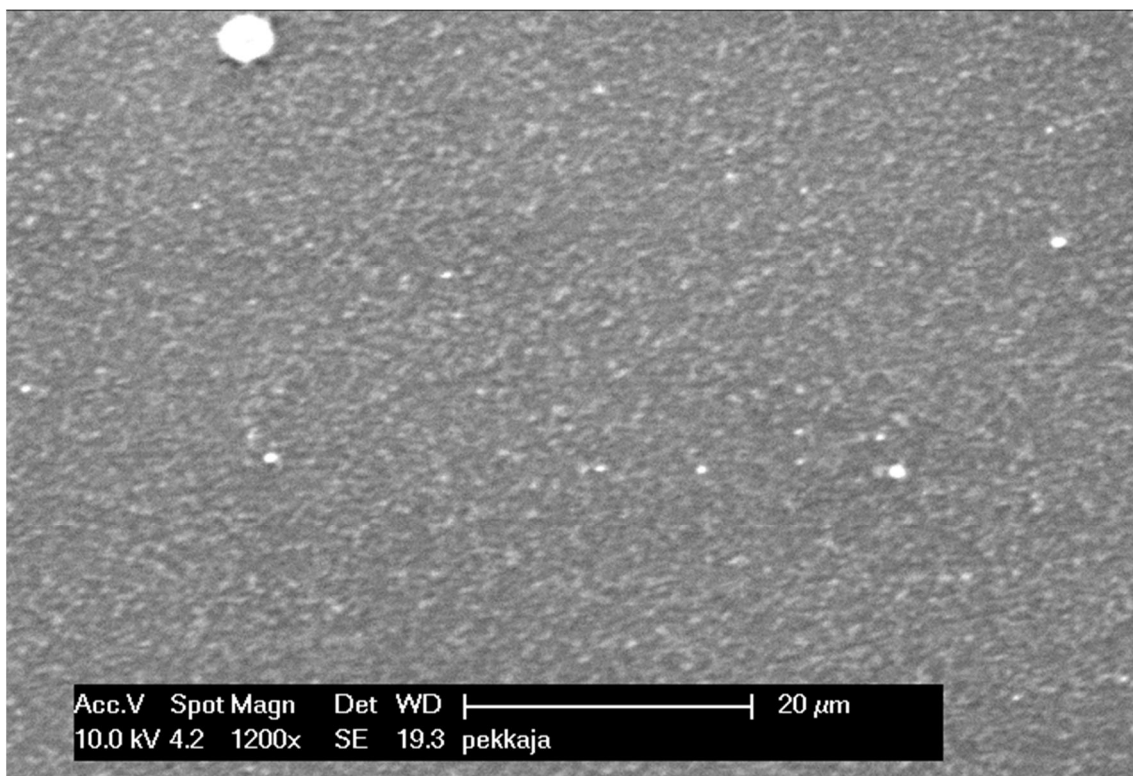
*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 1.2: Etäisyys 200 mm, syöttö 11 ml/min.



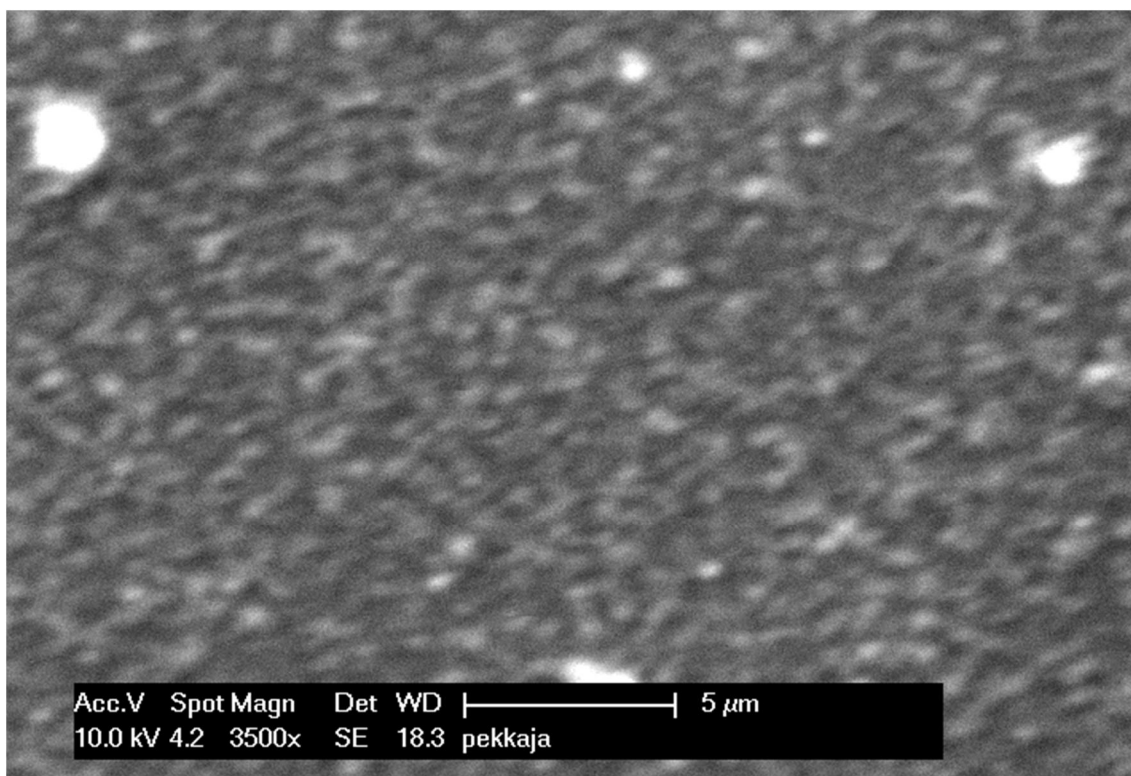
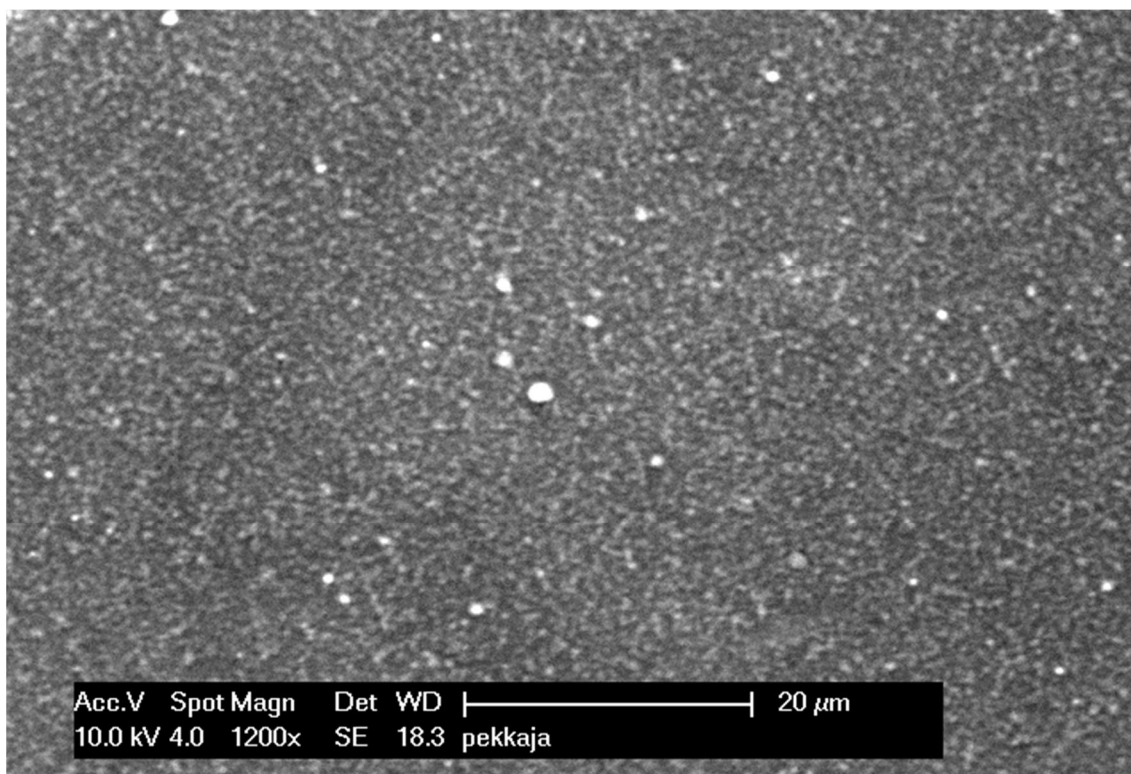
3500-kertainen suurennos



1200-kertainen suurennos

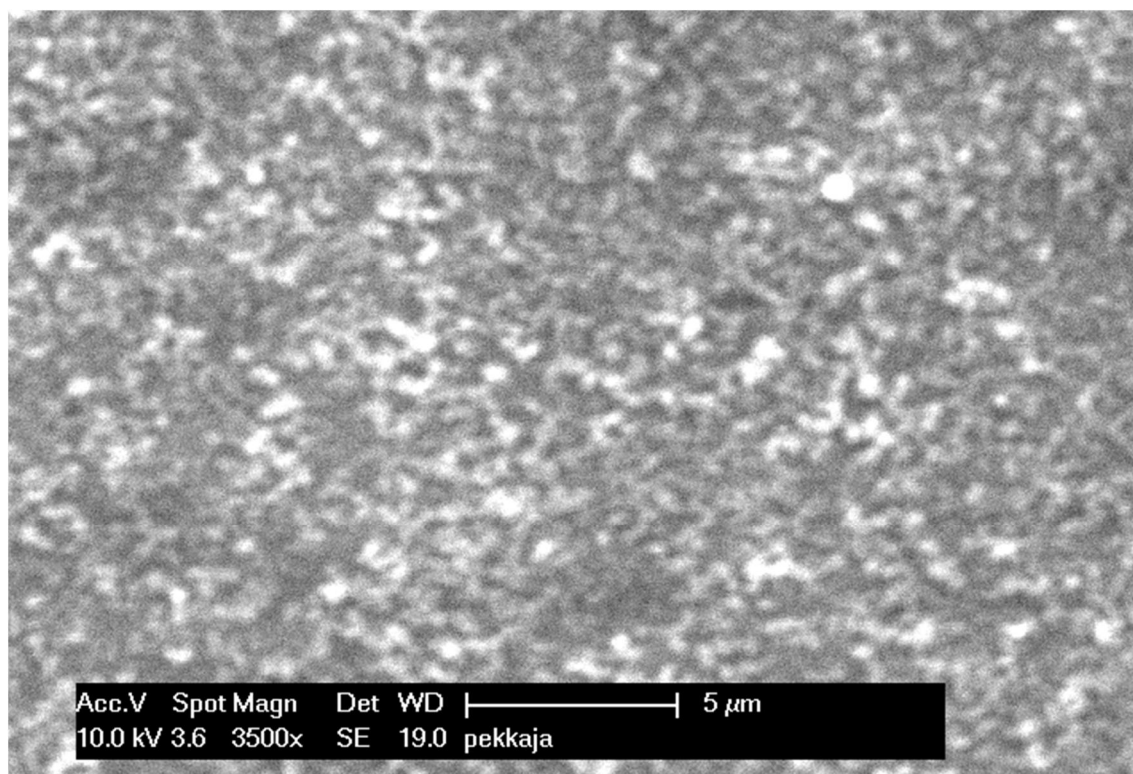
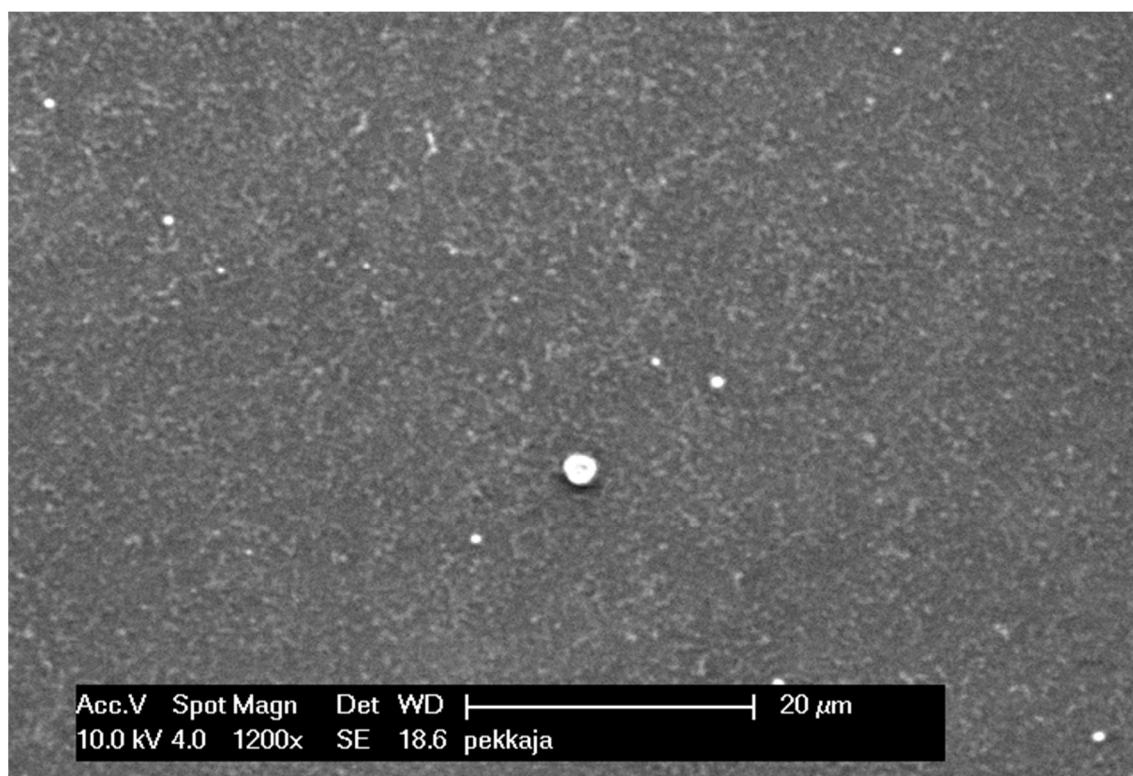
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 1.3: Etäisyys 200 mm, syöttö 8 ml/min.

*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

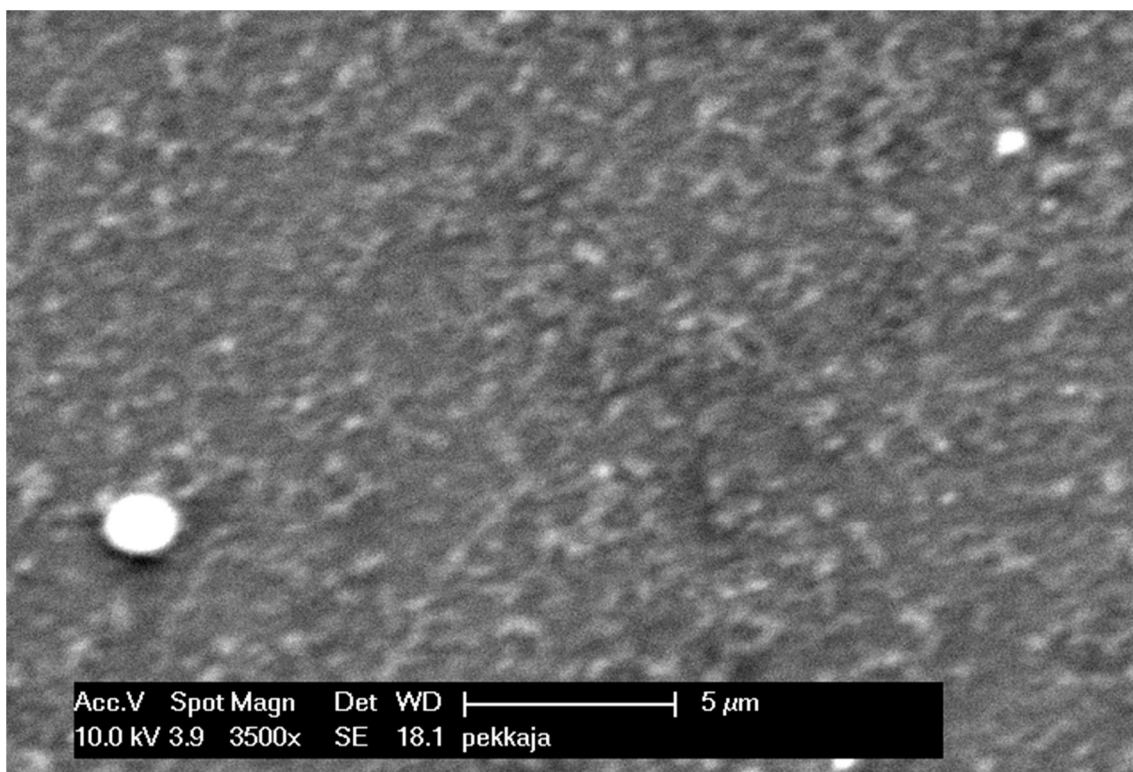
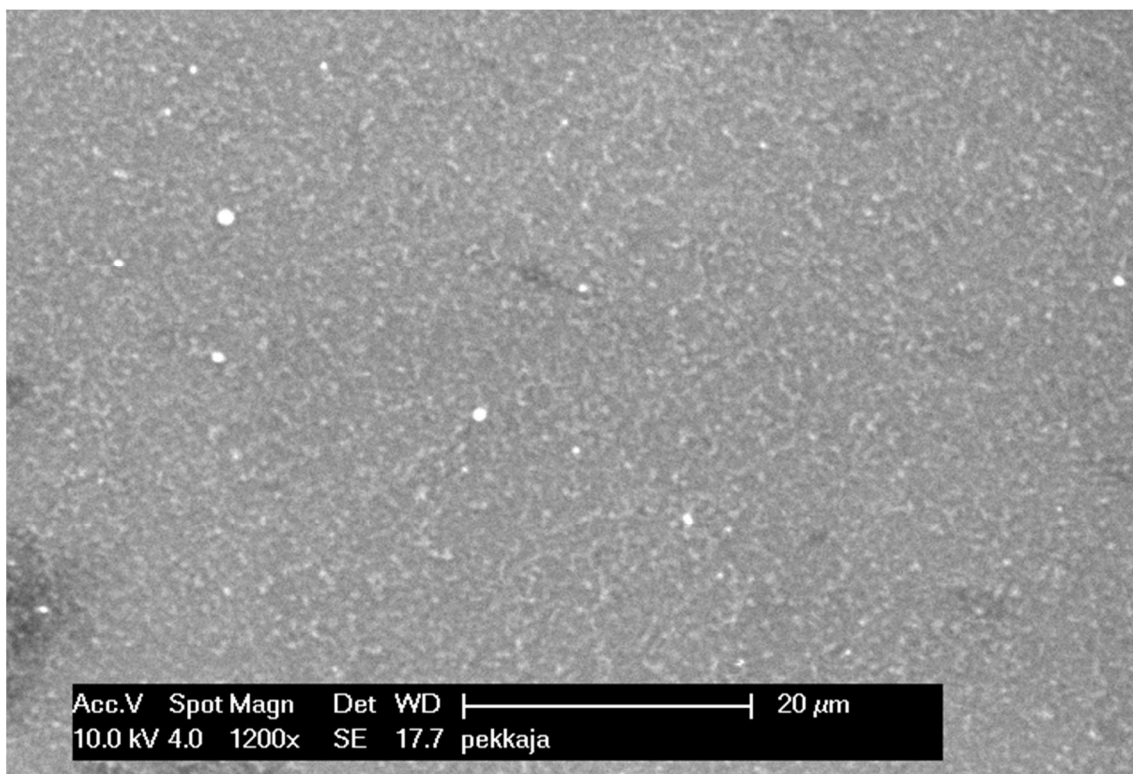
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 2.1: Etäisyys 150 mm, syöttö 14 ml/min.

*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

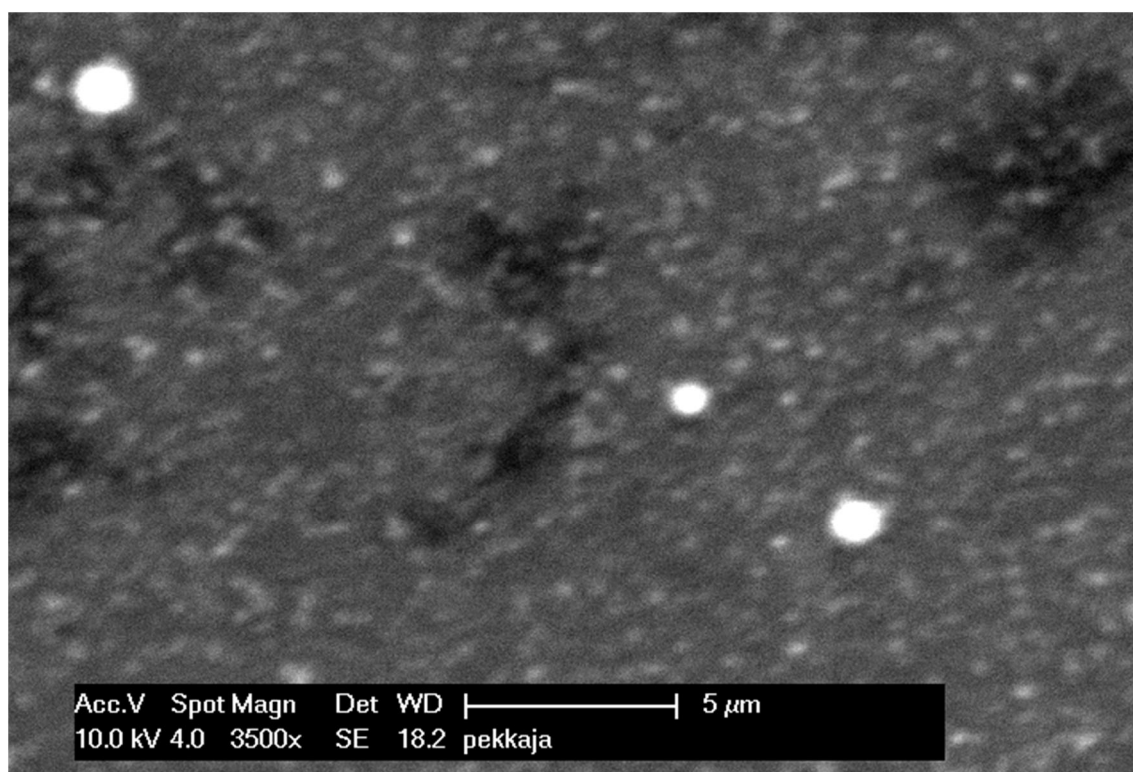
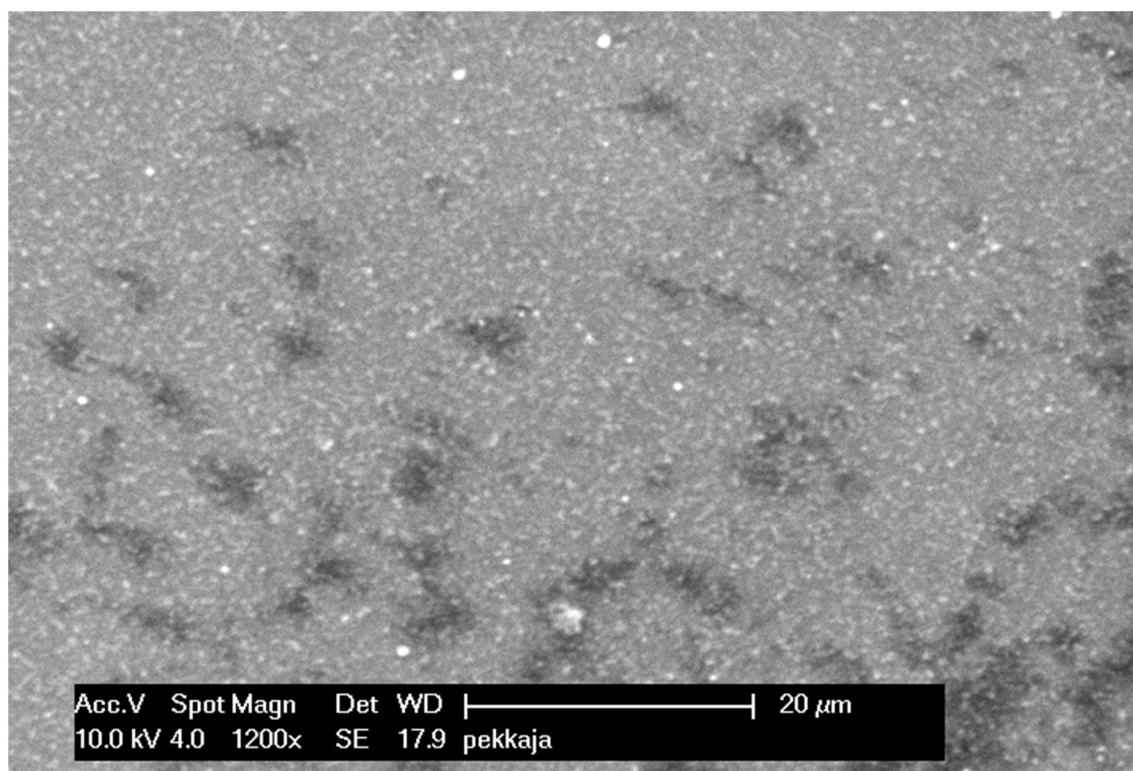
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 2.2: Etäisyys 150 mm, syöttö 11 ml/min.

*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

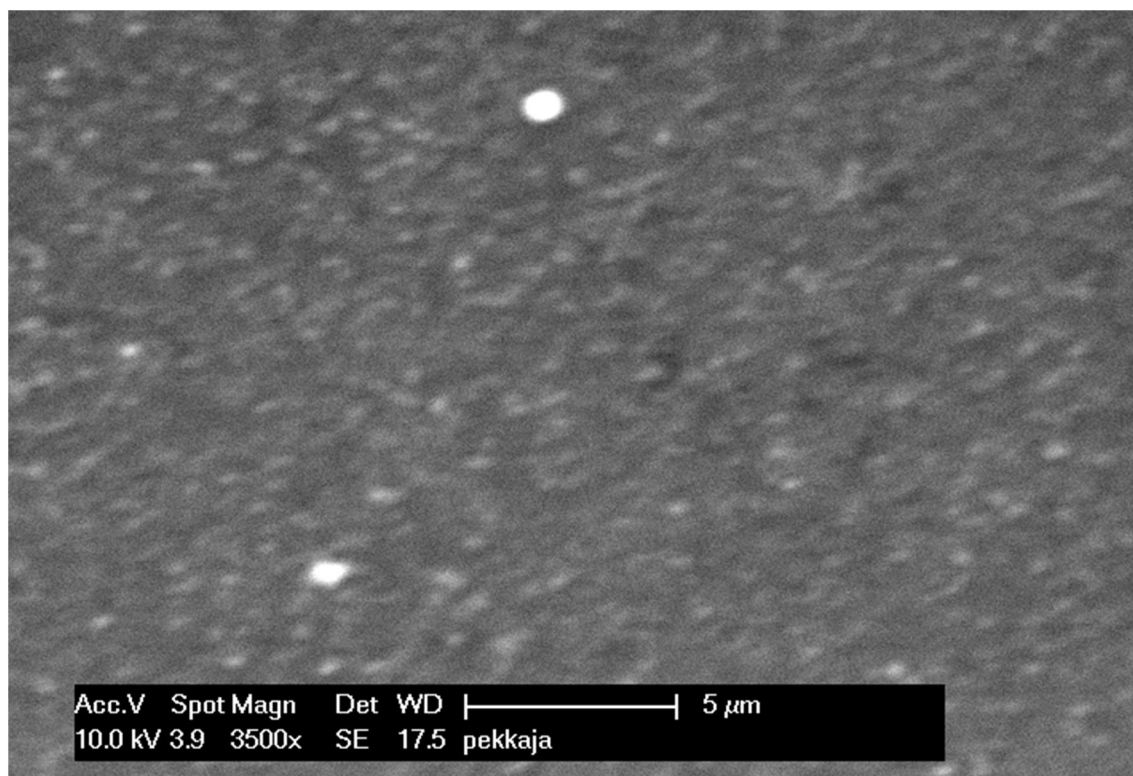
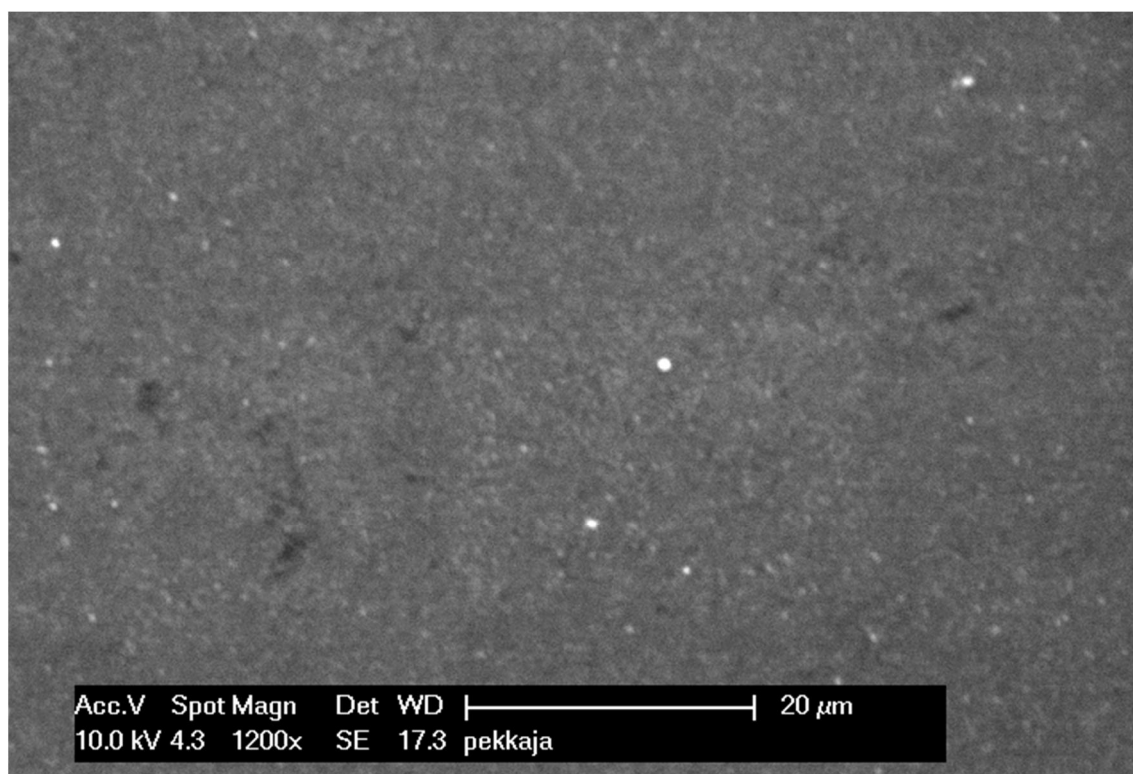
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 2.3: Etäisyys 150 mm, syöttö 8 ml/min.

*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

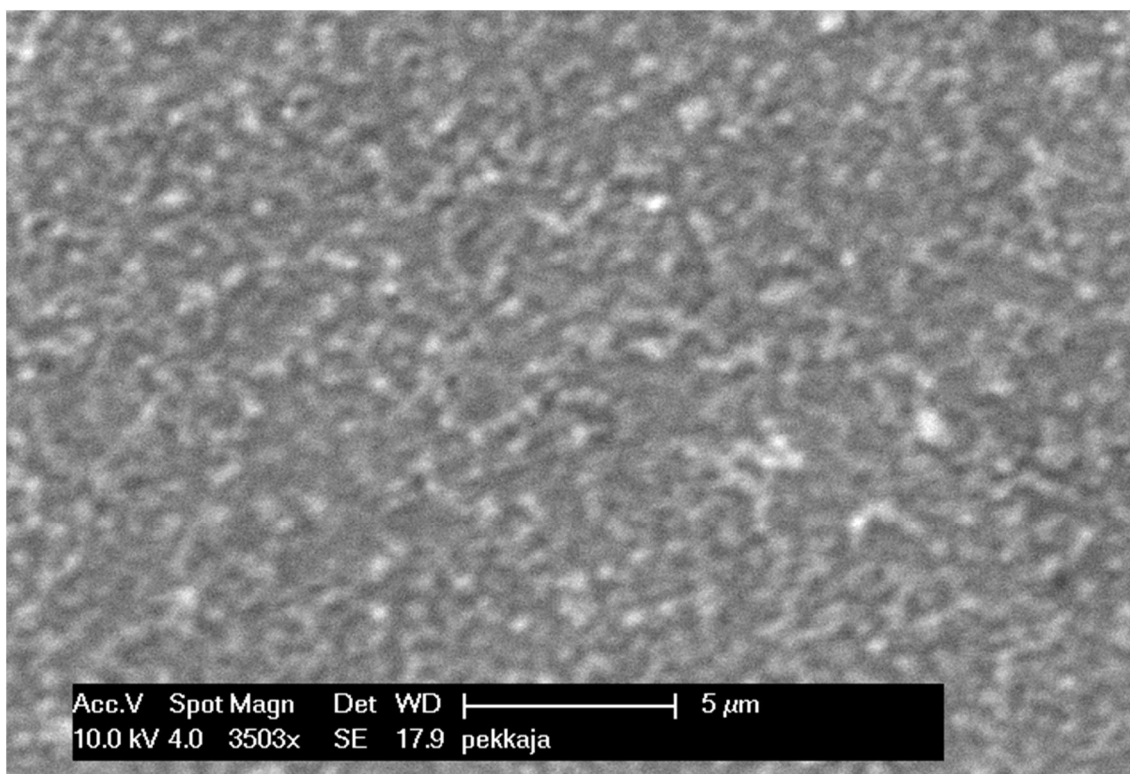
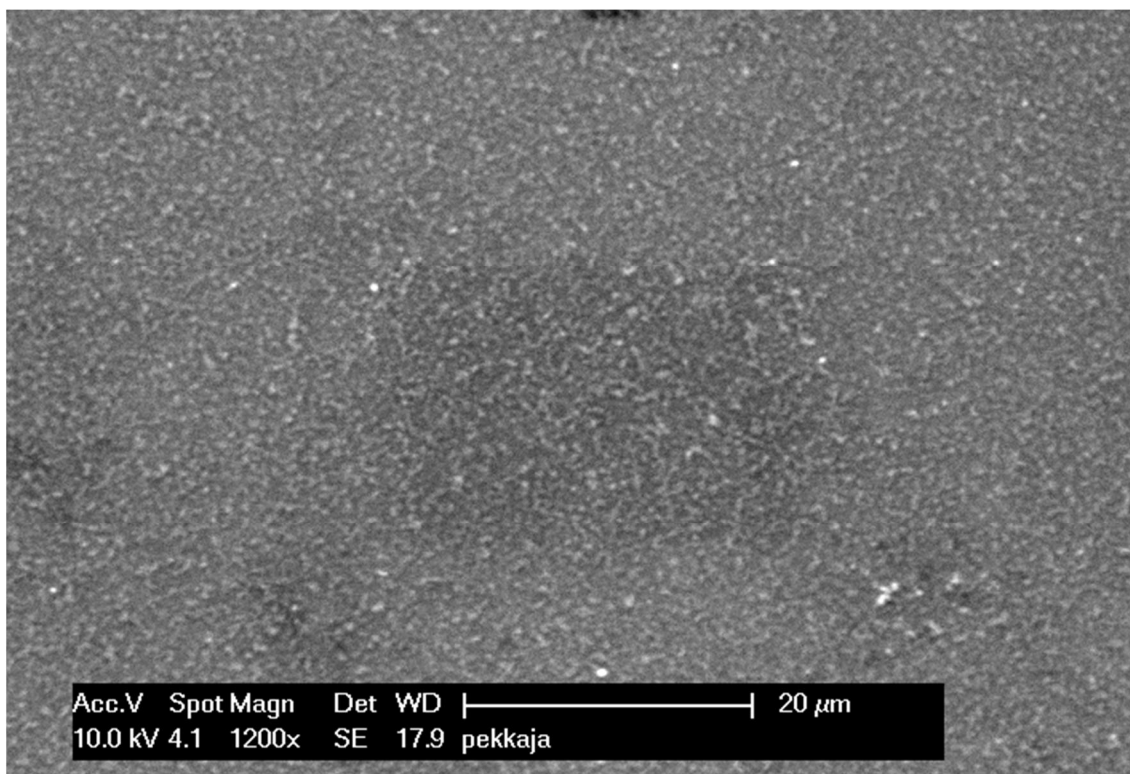
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 3.1: Etäisyys 100 mm, syöttö 14 ml/min.

*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

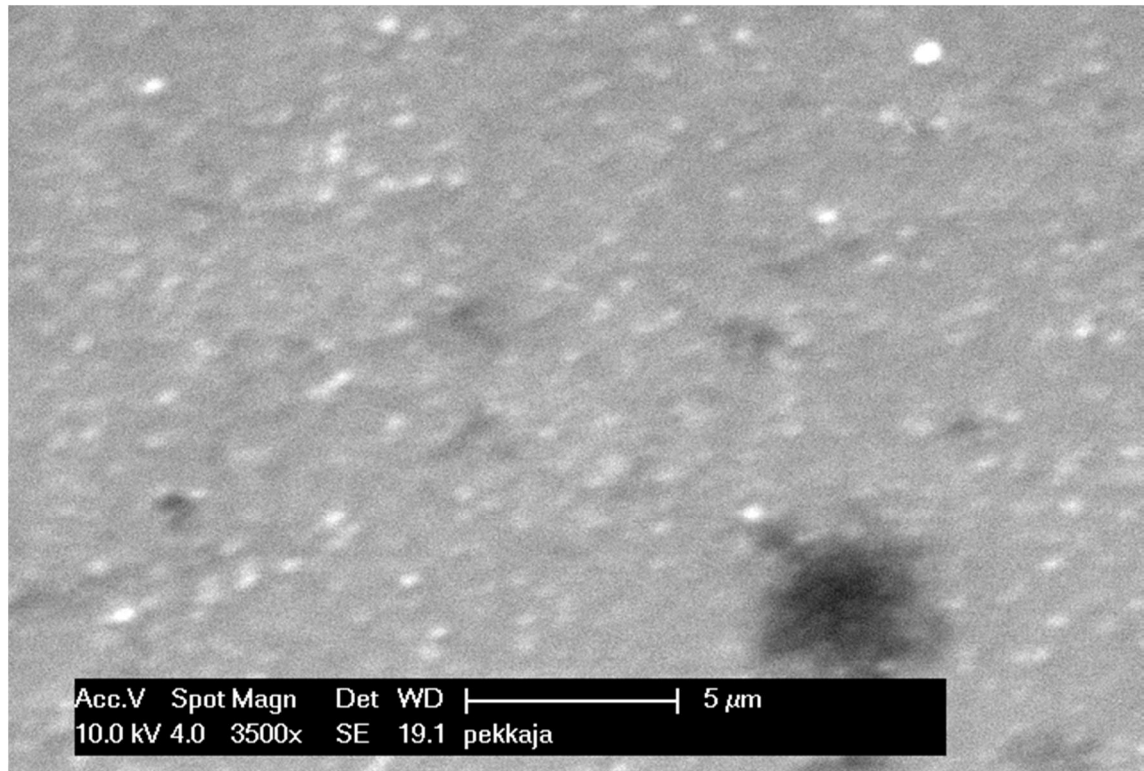
Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 3.2: Etäisyys 100 mm, syöttö 11 ml/min.

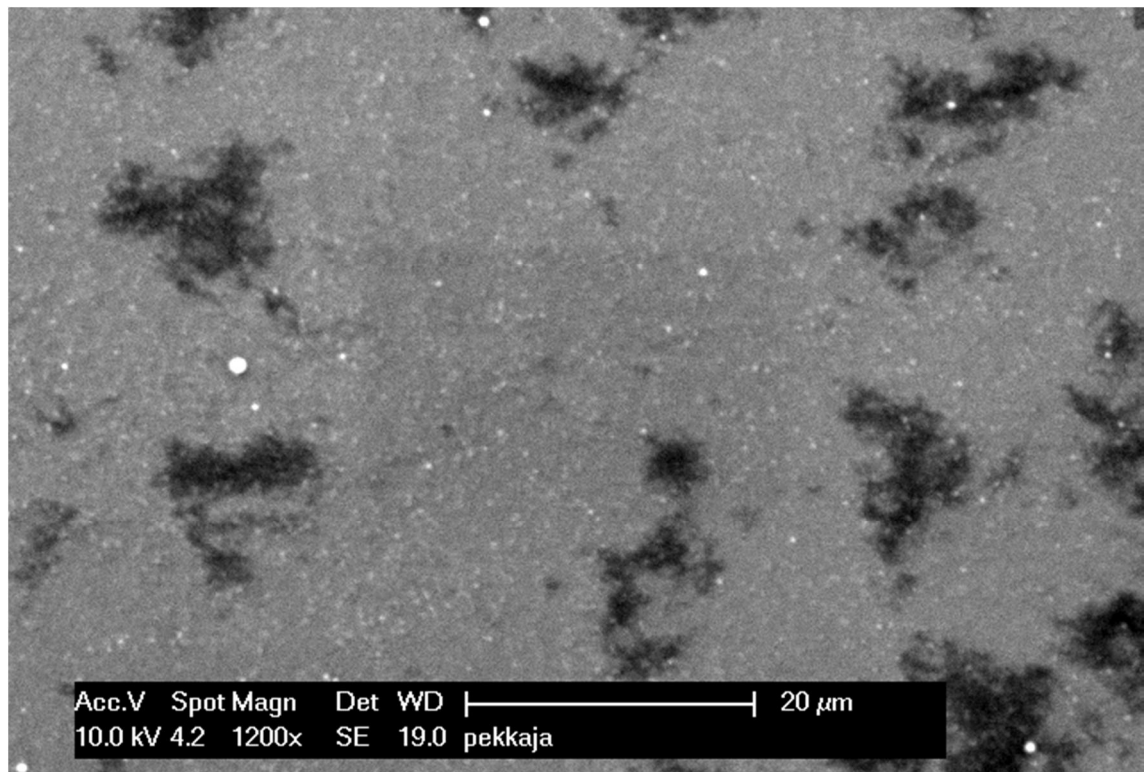
*3500-kertainen suurennos**1200-kertainen suurennos*

Partikkelinäytteiden SEM-kuvat

Näyte 3.3: Etäisyys 100 mm, syöttö 8 ml/min.



3500-kertainen suurennos



1200-kertainen suurennos

EDS-spektri

Näyte 2.2. Pinnassa oleva residuaalihiukkanen (kuva spektrin vasemmassa ylälaidassa).

